PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XX SIERPIEŃ — WRZESIEŃ 1936 8—9

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Barwienie lnu czerwienią Kongo

La teinture du lin au rouge Congo

Inż. ANDRZEJ KLECZKOWSKI

Zakład Chemji Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 21 stycznia 1936

1. Wstęp.

Charakter koloidalny włókna i barwnika.

W ostatnich latach dało się zauważyć w przemyśle polskim duże zainteresowanie wyrobami lnianemi, uwidoczniające się szerszem zastosowaniem włókien lnianych do przemysłu tekstylnego. Zastosowanie to ma na celu zużytkowanie produktu krajowego i zmniejszenie przez tosamo importu bawełny, którą len, choć częściowo ma zastąpić.

Równocześnie z tem, wystąpiły jednak pewne trudności natury technicznej, w szczególności w barwieniu tkanin lnianych.

Porównując bowiem procesy barwienia lnu i bawełny, napotykamy na stosunkowo duże różnice w przyjmowaniu barwnika przez włókna. Włókna lniane barwią się gorzej od włókien bawełnianych.

Różnice te, w pierwszym rzędzie zależne są od samej budowy morfologicznej włókien lnu i bawełny.

Jak wynika z badań przeprowadzonych na bawełnie przez M. Lüdtkego[1]) *) i dla lnu podanych przez J. Wiertelaka[2]), różnice w budowie morfologicznej obu włókien są znaczne.

Łodyga lnu poddana fermentacji lub innym zastępującym ją procesom (T. P. Haughey[3]) i D. R. Nanji i D. M. Stewart[4]), dostarcza właściwych włókien lnianych dla przemysłu włókienniczego. Włókna te, jak podaje J. Wiertelak[2]), składają się z pojedyńczych włókienek o długości 30—45 *mm*, a średnicy 0,030 do 0,025 *mm*.

Włókno lniane przedstawia, podobnie jak bawełna, budowę spiralną z tą tylko różnicą, że fibryle lnu według A. Nowakowskiego[5]) skręcone spiralnie pod kątami 10° i 5°, przedstawiają kąt mniejszy, niż fibryle bawełny.

Równolegle z mniejszym kątem nachylenia występuje większa spoistość włókna, same fibryle lniane, złożone są, jak podaje w swych badaniach rentgenowskich A. Nowakowski[5]), z kryształków celulozy, nazwanych przez R. O. Herzoga[6]) krystalitami, lub micelami.

W stosunku więc do spoistości włókna, reakcje chemiczne lub chemiczno-koloidalne będą przez większą spoistość utrudniane i na odwrót. Wykazał to już w swych pracach E. Elöd[7]) podając, że włókna lniane trudniej ulegają estryfikacji, niż bawełniane, pomimo, że identyczność komórki elementarnej celulozy bawełny i lnu została stwierdzona przez J. Sandersa i F. Camerona[3]).

Dotychczas stosunkowo mało zajmowano się zagadnieniem barwienia lnu z punktu widzenia fizyko-chemicznego.

W związku z tem wykonałem szereg pomiarów adsorbcji, względnie barwienia lnu czerwienią Kongo jako barwnikiem bezpośrednim, które, stanowią tylko część moich doświadczeń nad barwieniem lnu, w tej pracy jednak nie podanych.

Można śmiało powiedzieć, że podczas barwienia włókien roślinnych barwnikami bezpośredniemi—mamy do czynienia z dwiema substancjami koloidalnemi.

C. Nägeli[9]), już w roku 1870, wypowiedział twierdzenie, że substancja uorganizowana, nie przedstawia połączeń cząsteczkowych, lecz stanowi zespół wielu grup cząsteczkowych, nazwanych przez niego micelami, które przy pęcznieniu mniej lub więcej do siebie zbliżają się lub oddalają. Woda nie przenika do miceli samej, lecz wchodzi pomiędzy micele. W roztworze substancje uorganizowane nie przedstawiają się pod formą dyspersyj molekularnych, lecz w stanie koloidalnym. Większe micele rozdzielają się i tworzą tak zwany dziś roztwór koloidalny.

Wszystkie włókna roślinne, a więc także i len, mają podobną budowę.

Nowsze prace R. O. Herzoga[16]) potwierdzają teorję koloidalnego układu włókna lnianego.

*) Literatura podana jest na końcu pracy.

Podobnie i barwniki bezpośrednie mogą być podciągnięte pod roztwory koloidalne.

P. Ruggli[10]) oznaczył, że naogół wszystkie barwniki bezpośrednie—a więc także i czerwień Kongo, są koloidami. Roztwory wodne mogą być dializowane i pod wpływem różnych czynników, zmieniają stopień dyspersji. To też Teague i Buxton[11]), zarówno jak Pelet i Jolivet[12]), umieścili barwniki bezpośrednie w grupie barwników nie przechodzących podczas dializy.

Wo. Ostwald i A. Quast[13]) określili barwniki bezpośrednie, jako stanowiące przejście—co do wielkości cząstek w roztworze—pomiędzy roztworami w ścisłem tego słowa znaczeniu, a roztworami koloidalnemi.

Stopień dyspersji, jak to już zauważono, może zmieniać się dla barwników bezpośrednich, pod wpływem różnych czynników. Tak np. wpływ temperatury na wielkość cząstek czerwieni Kongo został już stwierdzony przez R. Hallera[14]). Zauważył on, że czerwień Kongo, rozpuszczona na zimno w wodzie i ultrasączona, dawała roztwór o wysokiem stężeniu micelarnem—podczas gdy ta sama ilość czerwieni Kongo, rozpuszczona w gotującej się wodzie i przesączona, wykazała mniejszą liczbę cząstek nieprzechodzących przez ultrasączek.

Nietylko zmiana temperatury wpływa na wielkość cząstek czerwieni Kongo w roztworze. Wibitną rolę grają tu elektrolity. Badania Hallera i Nowaka nad zmienianiem się wielkości cząstek, wykazały, że małe ilości soli w roztworze barwnika, zwiększają stopień jego dyspersji, a większe zmniejszają go, powodując nawet koagulację.

Prace Wo. Ostwalda i A. Quasta[15]) wykazały również, że w różnoprocentowych roztworach wody i alkoholu, czerwień Kongo, w nich rozpuszczana, występuje pod postacią cząstek o różnej wielkości. Do oznaczania wielkości cząstek używali Wo. Ostwald i A. Quast metody dyfuzji barwników w wodzie.

Przystępując więc do zagadnienia barwienia lnu przez barwniki bezpośrednie, zauważyć trzeba, że ma się tu do czynienia z reakcjami koloido-chemicznemi. Systematyczne badania barwienia natrafiają na duże trudności. Charakter koloidalny barwnika, jak też i samego włókna, wymaga zwrócenia szczególnej uwagi na liczne czynniki, mogące ten stan zmieniać. Z drugiej strony—jak słusznie zauważył W. Weltzien[17]), czynniki te, mogą być mało znanej natury koloidalnej.

Teorje barwienia barwnikami bezpośredniemi.

Istnieją różne teorje barwienia barwnikami bezpośredniemi, z których wymienić można teorje:

1) połączeń chemicznych między barwnikiem a włóknem,
2) adsorbcji barwnika przez włókno,
3) rozpuszczalności barwnika w włóknie.

Adsorbcje zazwyczaj interpretujemy jako zwiększenie stężenia na granicy powierzchni zetknięcia adsorbensu z adsorbendum.

Każda z wyżej wymienionych teoryj może przedstawiać pewną wartość—lecz nie można wykluczyć tego, że w procesie barwienia różne zjawiska mogą oddzielnie, kolejno, lub nawet równocześnie występować, ułatwiając barwienie.

Według N. J. Duclaux[18]), barwnik w procesie barwienia rozpuszczałby się w celulozie. Badania roentgenograficzne F. Bion[19]), wykazały, że organiczne barwniki, przedstawiające interferencję krystaliczną, zdają się być adsorbowane, albo rozpuszczone w powierzchniowej warstwie miceli tak, że nie przedstawiają już interferencji.

P. Ruggli[10]) wyklucza istnienie samej adsorbcji barwnika przez bawełnę. Według niego bawełna barwiona przez czerwień Kongo powinna ulegać wypłókaniu z barwnika po barwieniu, co niema miejsca. Jest możliwe zmniejszenie się stopnia dyspersji po adsorbcji, lub „mechaniczna koagulacja" w sensie G. Wiegnera, J. Magasanika i H. Gessnera[20]).

Czynników wpływających na barwienie włókna jest dużo. Przytoczyć można już to, że każda zmiana temperatury kąpieli wpływa znacznie na barwienie. R. Auerbach[21]) przytacza w swych pracach ten czynnik, podając optymalny stopień dyspersji barwnika dla barwienia włókien, który osięgnąć można przez optymalną temperaturę kąpieli. Cząstki barwnika w roztworze, posiadające odpowiednią wielkość, według R. Hallera[14]), który stosuje w swej pracy teorję Nägeliego, mogą dostać się do wnętrza włókna—a nawet w przestrzenie intermicelarne i w ten sposób następuje barwienie. Innemi słowy, stopień dyspersji barwnika odgrywałby główną rolę, podobnie jak w założeniu R. Auerbacha[22]), który podaje w swojej pracy tabelę dyfuzji różnych barwników, dzieląc je zkolei na grupę szybko dyfundujących (3,0 *mm* na dzień w 20°), a zarazem łatwo barwiących—i na grupę barwników wolno dyfundujących (0,9 *mm* na dzień), które trudniej barwią bawełnę.

W. Weltzien i K. Schultze[23]) twierdzą, że w barwieniu, główną rolę gra nietyle stopień dyspersji barwnika—ile jego konstytucja. Jednak według P. Ruggliego[10]) konstytucja ma bezpośredni związek ze stopniem dyspersji barwnika.

Jak już wynika z wyżej wymienionej teorji Nägeliego i R. Hallera, też i wielkość kanalików w włóknie odgrywa rolę w barwie-

niu, jeżeli przyjmiemy temperaturę barwienia za stałą, a co zatem idzie stałą dyspersję, a więc i wielkość cząstek barwnika w roztworze wodnym. W związku z tem R. Bartunek[24]) wydał pracę o barwieniu bawełny, lnu i konopij—i wykazał, że włókna te przyjmują w barwieniu różne ilości tego samego barwnika—przy identycznych warunkach barwienia. Autor tłómaczy to różnicami wielkości kanalików, a nawet różnem oddaleniem od siebie cząsteczek włókna.

W. Weltzien[17]) podaje, że już przy czyszczeniu włókna występuje korozja włókna, a z nią i zmiana powierzchni nawet wewnętrznych. CO_2 z powietrza, jak i inne kwasy, łączące się z celulozą, według tego samego autora, odgrywają pewną rolę.

W przypadku wolnych od soli barwników wyłania się jeszcze kwestja zawartości popiołu w włóknie—która jest zależna od czyszczenia i płókania włókien, o czem mówi W. Weltzien i Schulze[23]), a jeszcze wcześniej stwierdzają to na innych przykładach P. Rona i L. Michaelis[25]), jak również J. M. Kolthof[26]).

Chcąc więc uzyskać warunki niezmienne we wszystkich pomiarach adsorbcji—względnie barwienia—powinno się w szczególności używać jednakowych roztworów barwnika i włókien roślinnych ściśle określonych i oczyszczanych w identycznych warunkach—a najlepiej pochodzących z jednej i tej samej serji czyszczenia.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. Preparatyka

Preparatyka lnu.

Len, którego używałem w ciągu mych badań, był sprowadzony z Centrali Spółdzielni Rolniczo-Handlowej w Wilnie.

Był on w postaci włókien dartych z kory, lecz nieczyszczony chemicznie. Len ten poddałem najpierw czyszczeniu mechanicznemu. Przez wstrząsanie, czesanie i wybieranie pozostałych paździerzy, uzyskałem czyste włókno lniane, które z kolei poddałem czyszczeniu chemicznemu.

Czyszczenie to, przeprowadzałem analogicznie do tego, które zastosował do bawełny A. Lottermoser i W. Hönsch[27]), z tą tylko różnicą, że roztworu sody użyłem 2,5% a nie 5%, aby zmniejszyć możliwość utworzenia oksycelulozy. Len poddawałem moczeniu w autoklawie, w 2,5% roztworze Na_2CO_3, pod ciśnieniem 1,5 *atm*, przez 2 *godz.* Następnie po wypłókaniu lnu w płynącej wodzie, gotowałem go przez 2 *godz.* w roztworze mydła marsylskiego. Celem usunięcia wosku i tłuszczów, moczyłem len przez 1 *godz.* w 96% alkoholu, a następnie, tak długo w wodzie gotowałem, aż nie było zapachu alkoholu. Zkolei poddałem go płókaniu w płynącej wodzie przez dwa dni. Len suszyłem w suszarce w 30°, a następnie pozostawiałem na powietrzu, aby mógł osiągnąć właściwą sobie zawartość wody.

Jak wynika z prac A. Lottermosera i W. Hönscha, zawartość wody włókna pozostaje niezmienna. Len w ten sposób oczyszczony, lecz niebielony był w ciągu mej pracy z jednej i tej samej próby używany. Zaznaczam to dlatego, że len, jako materjał wyjściowy, był we wszystkich następnych doświadczeniach moich przyjmowany za identyczny.

Preparatyka roztworów barwnika.

Jako barwników, używałem do mej pracy specjalnie czystych barwników ,,Ciba'', dostarczonych mi przez Pabjanickie Towarzystwo Przemysłu Chemicznego.*)

W ciągu mych doświadczeń, starałem się uniknąć możliwie, wszelkich czynników zmieniających wielkość cząstek barwnika w roztworze, a pozostawić jedynie wpływ temperatury rozpuszczania barwnika w wodzie.

Mając na celu wykazanie ewentualnych wpływów wielkości cząstek tego samego barwnika, na barwienie włókien lnianych, musiałem uzyskać roztwory czerwieni Kongo o temsamem stężeniu, lecz różnych wielkościach cząstek, w stale tej samej temperaturze kąpieli barwnika.

Używając do barwienia roztworu czerwieni Kongo bez dodatku soli, nie mogłem wpływać dodatkiem elektrolitów do roztworu, na zmianę wielkości cząstek barwnika. Wobec tego, zmieniałem jedynie temperaturę rozpuszczania barwnika w wodzie, w granicach od 20°—90°.

Aby możliwie jaknajbardziej i najdłużej zachować w normalnej temperaturze warunki uzyskane przy rozpuszczaniu barwnika w temperaturach wyższych, roztwory barwnika poddawałem nagłemu chłodzeniu.

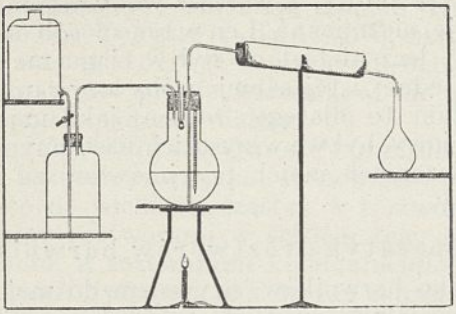
Aparatura i metoda preparatyki roztworów.

Aparatura, która służyła mi do tego celu, była następująca:

Jenajska kolba 2 litrowa (rycina 1), zatkana była korkiem gumowym z trzema otworami. Przez jeden z nich przechodziła aż do dna rurka ze szkła jenajskiego, prowadząca do metalowej chłodnicy, w której znajdowała się mieszanina lodu ze solą, mająca na celu chłodzenie przepływającego przez chłodnicę, już gotowego roztworu barwnika. Rurka ta, wychodząca z kolby i przechodząca przez

*) Za bezinteresowne dostarczenie barwników do mych badań składam na tem miejscu Szan. Zarządowi Pabjanickiego Tow. Przemysłu Chemicznego serdeczne podziękowanie.

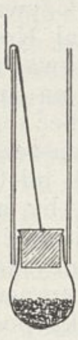
płaszcz metalowy chłodnicy, była zrobiona z jednej całości, aby uniknąć zetknięcia się roztworu barwnika, z ewentualnemi połączeniami gumowemi rurki. Poza chłodnicą znajdowała się kolba miarowa na 1 litr, do której zbierany był roztwór czerwieni Kongo.



Rycina 1.

Przez inny otwór w korku gumowym kolby przechodziła druga rurka, kończąca się w kolbie tuż poza korkiem. Przez rurkę tę w odpowiedniej chwili wpuszczałem powietrze z dwóch naczyń połączonych, mając na celu wytworzenie nadciśnienia w kolbie, aby przeprowadzić roztwór barwnika przez chłodnicę, do kolby miarowej.

W trzecim otworze korka, znajdowała się szersza rurka szklana, do której dopasowane było naczyńko ze szkła jenajskiego (rycina 2) zamknięte korkiem, do którego przymocowany był drut. W ten sposób, nie otwierając kolby, można było w dowolnej chwili, przez pociągnięcie drucika odkorkować naczyńko i zarazem je uwolnić. Naczyńko z barwnikiem spadało wtedy do znajdującej się w odpowiedniej temperaturze wody.



Rycina 2.

Technika preparatyki była następująca:

Do kolby nalewałem 800 cm^3 wody, podwójnie przez srebrną chłodnicę destylowanej i nad poziomem tej wody, w zamkniętem naczyńku, umieszczałem 0,20 *g* czerwieni Kongo poprzednio odważonej.

W kolbie znajdował się termometr przymocowany do wewnętrznej powierzchni korka. Kolba z wodą grzana była przez płytkę azbestową palnikiem gazowym do temperatury 20⁰, 50⁰ lub 90⁰. Po osiągnięciu wymaganej temperatury i odczekaniu przez około 1 *godz*, aby temperatura się ustaliła, przez pociągnięcie drucika otwierałem i uwalniałem zawieszone naczyńko z czerwienią Kongo. W ten sposób, barwnik był rozpuszczony w ściśle określonej i stałej temperaturze.

Czas rozpuszczania barwnika w kolbie był w temperaturze: 20^0—4 *godz*, w 50^0—3 *godz*, w 90^0—2 *godz*.

Po upływie przewidzianego czasu rozpuszczania płyn podnosił się w rurce (skutkiem utworzenia nadciśnienia w kolbie), i przechodził przez chłodnicę do kolby miarowej.

Kolba, zarówno jak i rurka były następnie przepłókiwane wodą podwójnie destylowaną, aby zebrać do kolby miarowej pozostały roztwór czerwieni Kongo. Kolba miarowa była w końcu dopełniana do kreski w termostacie w 20^0.

B. Wielkość cząstek w roztworze.

Oznaczanie wielkości cząstek; dyfuzja.

Rozstwory czerwieni Kongo w ten sposób otrzymane, zostały poddane szeregowi badań, mających na celu oznaczenie wielkości ich cząstek.

Cząstki czerwieni Kongo nie przechodziły przez ultrasączek kolodionowy, sporządzony według przepisu A. Gałeckiego[28]).

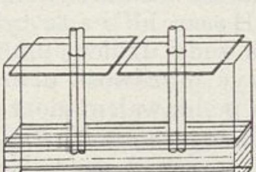
Pod ultramikroskopem cząstki czerwieni Kongo były widoczne.

Do właściwych pomiarów wielkości cząstek, użyłem metody dyfuzji, podobnie jak Wo. Ostwald. (loc. cit.)

Jako ośrodek dyfuzji obrałem wodę podwójnie destylowaną, czyli ośrodek właściwy roztworu czerwieni Kongo. Do tego celu użyłem naczyńka prostokątnego szklanego o wymiarach: długość: 5,7 *cm*, szerokość: 1,9 *cm*, wysokości: 6,5 *cm*. Naczyńko to zawierało 18,5 cm^3 badanego roztworu.

Dopasowano doń dwie pary rurek szklanych, o średnicy 2 *mm*, tak, aby, zawieszone na górnych ściankach naczyńka, sięgały do równej głębokości. Każda para rurek, zatopionych z jednej strony, składała się z jednej rurki otworem na dół zwróconej, a drugiej—ku górze. Obie rurki były w swej górnej części sklejone lakiem i zawieszone na płytce szklanej w ten sposób, aby znajdowały się w samym środku odstępu, znajdującego się pomiędzy dwiema równoległemi, bliższemi, ściankami naczyńka.

Ponieważ oddalenie rurek od ścianek naczyńka było dość duże, mogłem w ten sposób łatwiej uniknąć prądów konwekcyjnych, mogących mieć wpływ na dyfuzję.



Rycina 3.

Rycina 3 przedstawia naczyńko z umieszczonemi w niej rurkami.

Rurkę zwróconą otworem ku dołowi napełniałem wodą (podwójnie destylowaną) o temperaturze 20^0, w której następnie odbywała się dyfuzja.

Druga rurka, porównawcza, napełniana była tym samym roztworem czerwieni Kongo, tylko czterokrotnie rozcieńczonym.

Naczyńko do pomiarów dyfuzji było umieszczone w termostacie szklanym, składającym się z trzech izolowanych korkami prostokątnych komór szklanych. W wewnętrznej komorze, na podstawce korkowej, umieszczone było samo naczyńko.

Stałość temperatury została uprzednio stwierdzona.

Wysokość dyfuzji mierzyłem katetometrem ze szczeliną. Jako punkt zerowy przyjmowałem dolną, zanurzoną krawędź rurek, w których odbywała się dyfuzja. Obie rurki, będąc bardzo blisko siebie—zarówno jak i szczelina w katetometrze, ułatwiały ustalenie równych pól kolorowych w obu rurkach.

Czas trwania dyfuzji liczyłem od chwili zanurzenia rurek w roztworze.

Pomiary i obliczenia dyfuzji.

Do moich pomiarów, jako czas dyfuzji, obrałem 24 *godz*, a jako temperaturę 20°.

W obliczeniach używałem wzoru R. Fürtha[29]),

$$D = \frac{x^2}{t} f(v),$$

gdzie: D oznacza dyfuzję, x—wysokość (w *mm*) dyfuzyjnego wzniesienia barwnika w rurce, t—czas (w *sek*) trwania dyfuzji, a $f(v)$—funkcję rozcieńczenia roztworu w rurce porównawczej.

W obliczeniu dyfuzji przyjąłem zastrzeżenie R. Fürtha, że funkcję rozcieńczenia zakłada się i oblicza podwójnie. W moim wypadku czterokrotnego rozcieńczenia wziąłem więc z tablic R. Fürtha (loc. cit.)

nie $f(4v)$ lecz $f(8v)$.

$$f(8v) = 0{,}379.$$

Do obliczenia wielkości cząstek użyłem wzoru Einsteina-Smoluchowskiego[30]):

$$D = \frac{R}{N} T \frac{1}{6 . \eta \pi a},$$

gdzie D oznacza dyfuzję, R=1,99, N=6,06 . 10 ⁸, T—temperatura Kelvina, η—lepkość ośrodka dyfuzji, a—średnica cząstki.

Jako η dla wody w temperaturze 20°, przyjąłem 0,010143.

W niżej podanej tablicy, umieściłem uzyskane wyniki pomiarów dyfuzji, przeprowadzonych na trzech roztworach czerwieni Kongo, o stężeniu 0,20 *g/l*. Czerwień Kongo w poszczególnych roztworach była w innej temperaturze rozpuszczana.

Dla każdego roztworu czerwieni Kongo, przeprowadzałem równocześnie dwie próby dyfuzji i dla każdej z nich robiłem 10 odczytań na katetometrze.

TABLICA 1.

Czerwień Kongo: Stężenie 0,20 *g/l*. Temper. dyf. 20°.

Temperatura rozpuszczania barwnika	wysokość dyfuzji *x* w *mm*	dyfuzja 20°	średnica cząstek a w *mμ*
20°	6,80	2,028	2,511
50°	7,52	2,481	2,030
90°	8,21	2,957	1,703

Według zestawienia, umieszczonego w tablicy 1, otrzymałem 3 roztwory, o wielkości cząstek w granicy od 1,703 *mμ* do 2,511 *mμ*.

Wielkość cząstek zmienia się jednak z biegiem czasu i tak np. wykonane przezemnie pomiary dyfuzji po 7 dniach, na roztworze czerwieni Kongo rozpuszczanej w 50°, a zawierającej cząstki o średnicy 2,030*mμ*, wykazały, że cząstki się zwiększyły. Wysokość wzniesienia barwnika po tym czasie zmniejszyła się do 6,49 *mm*, a średnica cząstek wynosiła 2,499 *mμ*.

Ponieważ roztwory te, służyły mi do barwienia lnu i pomiarów adsorbcji czerwieni Kongo przez len, dyfuzję nastawiałem w ten sposób, aby mniejwięcej w połowie czasu trwania dyfuzji móc zrobić pomiary adsorbcji badanego roztworu i uzyskać przezto średnią wielkość czastek, gdyby nawet, w czasie dyfuzji, mogły zajść zmiany wielkości cząstek w roztworze. W ten sposób, mogłem przyjąć wielkość cząstek w używanym do adsorbcji roztworze za odpowiadającą wynikom pomiarów dyfuzji.

Jakby wynikało z wyżej wymienionych pomiarów wielkości cząstek za pomocą dyfuzji, wielkość cząstek w moich roztworach byłaby w granicach od 1,703 *mμ* do 2,511 *mμ*, średnicy, ale nie więcej. Stoi to jednak w pewnej sprzeczności z poprzednio robionemi przezemnie próbami. I tak, roztwór czerwieni Kongo, zawierający nawet te największe cząstki, winien być przecież amikroskopowy. Mojem zdaniem, dałoby się tę sprzeczność wytłómaczyć.

W. Weltzien i K. Schulze podają, że roztwory barwników bezpośrednich przedstawiają układ polidyspersyjny. Podobnie R. Haller jeszcze wcześniej zauważył, że czerwień Kongo w roztworze wodnym zawiera tylko część cząstek o wielkościach micelarnych—podczas gdy reszta jest amikronowa

Można więc wytłómaczyć, dlaczego pod ultramikroskopem widoczne są cząstki czerwieni Kongo. Widoczną jednak, byłaby tylko ta część cząstek, które według R. Hallera, posiadają wielkość micelarną.

W drugim przypadku, to znaczy przy ultrasączeniu roztworu czerwieni Kongo, mogłoby być możliwem, że następuje pewien związek chemiczny między barwnikiem a

sączkiem kolodjonowym, lub zachodzi adsorbcja barwnika. W danym przypadku, cząstki amikronowe też przez sączek nie przechodziłyby.

Wreszcie ,,mechaniczna koagulacja", w sensie G. Wiegnera, J. Magasanika i H. Gessnera, mogłaby też być wzięta pod uwagę.

Wracając do pomiarów dyfuzji, R. Auerbach[31]) wykazał już w swoich pracach nad dyfuzją w żelatynie, że im cząstki w roztworze są większe, tem trudniej dufundują— i na odwrót.

Roztwór czerwieni Kongo, będąc polidyspersoidem, zawiera cząstki o różnych wielkościach, to też cząstki te różnie będą dyfundowały. W pomiarach dyfuzji dominującą rolę odgrywać będą cząstki najmniejsze, podczas gdy cząstki większe, grać będą rolę tylko drugorzędną. Wynika więc z tego, że obliczając wielkość cząstek polidyspersoidu metodą dyfuzji, przyjąć musimy tylko pewną średnią, uzyskaną z pomiarów, która niekoniecznie musi przedstawiać średnią wielkości wszystkich cząstek w roztworze badanym.

Równolegle do oznaczeń wielkości cząstek metodą dyfuzji barwnika wykonałem szereg pomiarów tejże wielkości cząstek, posługując się ultramikroskopem kardioidowym.

Podaję poniżej dla porównania wyniki trzech pomiarów ultramikroskopowych dla barwnika rozpuszczonego w wodzie.

Dla każdego oznaczenia brałem trzy próby i w każdej z nich robiłem 10 liczeń cząstek, znajdujących się w 100 różnych polach, określonych przez siatkę mikrometryczną okularową ultramikroskopu. Siatka wraz z głębokością stosowanej kiuwetki określała objętość, w której oznaczałem liczbę cząstek czerwieni Kongo. Objętość ta wynosiła: 8,5 x 8,5 x 3,5 μ.

Do obliczenia wielkości cząstek użyłem wzoru R. Zsigmondyego:

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$$

gdzie: l oznacza wielkość linjową cząstki;
A—stężenie (w gramach) czerwieni Kongo w wyżej podanei objętości;
s—ciężar właściwy czerwieni Kongo;
n—liczbę cząstek przypadających na daną objętość.

Stężenie roztworów było 0,20 g czerwieni Kongo na 1 l wody.

Dla barwnika rozpuszczanego w 20° otrzymałem:

$$n = 0{,}165 \quad A = 5{,}0575 \times 10^{-13} \quad s = 1{,}742 \qquad l = 56{,}15\ m\mu$$

Podobnie dla barwnika rozpuszczanego w 50°:

$$n = 0{,}23 \quad A = 5{,}0575 \times 10^{-13} \quad s = 1{,}742 \qquad l = 50{,}16\ m\mu$$

a wreszcie dla barwnika rozpuszczanego w 90°:

$$n = 0{,}329 \quad A = 5{,}0575 \times 10^{-13} \quad s = 1{,}742 \qquad l = 43{,}98\ m\mu$$

Ponieważ nie znalazłem w tablicach danych liczbowych na ciężar właściwy czerwieni Kongo, więc musiałem sam oznaczyć tę wartość (s=1,742).

Do tego celu posługiwałem się piknometrem Regnaulta, o pojemności 10 cm^3, porównując ciężar czerwieni Kongo z ciężarem czystego oleju rycynowego.

Pomimo, że czerwień Kongo nie rozpuszcza się w chloroformie, eterze, toluenie, ksylenie i innych pochodnych benzenu, nie mogłem jednak użyć tych odczynników, a to z dwóch przyczyn:

1. na ogół są one bardzo łatwo parującemi cieczami;
2. woda, którą w sobie zawierają rozpuszcza czerwień Kongo.

Aby zaś uzyskać ciecze zupełnie bezwodne, trzebaby przejść przez bardzo długie i mozolne przygotowania.

Ponieważ olej rycynowy nie rozpuszcza czerwieni Kongo i nie ulega szybkiemu parowaniu, użyłem go więc do oznaczenia ciężaru właściwego czerwieni Kongo.

Do tego celu zastosowałem następującą metodę.

W piknometrze, poprzednio odważonym, umieszczałem około 1 g czerwieni Kongo sproszkowanej i ważyłem na wadze analitycznej, poczem zalewałem barwnik olejem rycynowym, mniej więcej do połowy piknometru.

Olej rycynowy był poprzednio przez dwa dni pozostawiony w eksykatorze pod próżnią — aby uwolnić go od znajdujących się w nim baniek powietrza.

Po zalaniu barwnika olejem rycynowym — z tychsamych co poprzednio względów — pozostawiałem otwarty piknometr w eksykatorze pod próżnią, przez 1 dzień. Piknometr napełniałem olejem rycynowym tylko do połowy z tego powodu, że pod próżnią powietrze zawarte w barwniku, wydobywając się nagle na zewnątrz, mogło spowodować wylanie się oleju z barwnikiem.

Po upływie jednego dnia bańki powietrza już się nie wydobywały. Dolewałem wtedy do pełności oleju rycynowego i znowu pozostawiałem przez ½ dnia w eksykatorze pod próżnią.

Po tym czasie, umieszczałem piknometr w termostacie w 20° i pozostawiałem go przez $^1/_2$ *godz*, aby uzyskać odpowiadającą tej temperaturze zawartość w piknometrze oleju rycynowego.

W ten sposób napełniony piknometr, ważyłem wraz z barwnikiem i olejem.

Osobno odważałem tensam piknometr, napełniony w 20° samym olejem rycynowym, też uwolnionym od powietrza w nim zawartego.

Ciężar właściwy oleju rycynowego oznaczyłem w 20°, przez porównanie go z ciężarem właściwym wody destylowanej.

Podaję poniżej liczby uzyskane z ważenia wody i oleju w piknometrze:

piknometr sam	18,9944 g
piknometr+woda	9,0189 g
piknometr+olej rycynowy	9,4014 g

stąd ciężar właściwy oleju rycynowego:

$$d_{20^0} = 0{,}9616.$$

Przechodząc zkolei do oznaczania ciężaru właściwego czerwieni Kongo, podaję niżej dwa wyniki pomiarów:

	1	2
piknometr sam	20,0617	18,9931
piknometr+barwnik	19,1182	18,0350
piknometr+barwnik+olej	10,1005	9,0152
piknometr+olej	10,4810	9,4014

Po obliczeniu otrzymałem ciężar właściwy czerwieni Kongo w 20°, w stosunku do oleju rycynowego:

$$d'_{20^0} = 1{,}6758 \text{ i } 1{,}6753$$

przyjmując dla oleju rycynowego: $d_{20^0} = 0{,}9616$; ciężar właściwy czerwieni Kongo będzie:

$$d_{20^0} = 1{,}7426 \text{ i } 1{,}7421.$$

C. Adsorbcja czerwieni Kongo przez len.

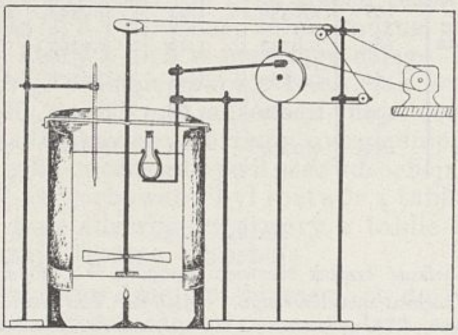
Technika pomiarów adsorbcji.

Do badań i pomiarów adsorbcji czerwieni Kongo przez len używałem stale—jak to już

nadmieniłem—tego samego włókna lnianego, w tej samej ilości 2 *g* na jedną próbę i czerwieni Kongo „Ciba".

Technika pomiarów adsorbcji była następująca.

Barwienie lnu przeprowadzałem w specjalnie do tego celu dostosowanym termostacie wodnym (rycina 4). W termostacie, poniżej poziomu wody, zanurzony był koszyk, składający się z metalowej podstawy i czterech odpowiednio wygiętych sprężyn stalowych, mających na celu przytrzymywanie kolby szklanej, w której odbywała się adsorbcja.



Rycina 4.

Koszyk ten wraz z kolbą szklaną, był wprawiany w ruch wahadłowy zapomocą specjalnych przekładni i koła ekscentrycznego, poruszanego przez motorek. Transmisja motorku, oprócz koła ekscentrycznego, poruszała równocześnie mieszadło w termostacie. Dzięki ruchowi wahadłowemu koszyka barwnik wraz z lnem, znajdującym się w kolbie, był przez cały czas adsorbcji wstrząsany w stałej temperaturze. Termostat był ogrzewany palnikiem gazowym.

Przebieg samej adsorbcji był następujący:

Do 300 cm^3 kolby ze szkła jenajskiego, zamkniętej korkiem, nalewałem 200 cm^3 roztworu czerwieni Kongo, o stężeniu 0,20 g/l i umieszczałem w termostacie, ogrzanym już poprzednio do temperatury 20°. Aby barwnik nabrał odpowiedniej temperatury, kolba z barwikiem wstrząsana była przez kwadrans w termostacie. Po upływie tego czasu za pomocą pręcika szklanego zanurzałem w barwniku 2 *g* lnu i, począwszy od chwili zanurzenia, liczyłem czas adsorbcji.

O oznaczonym czasie pobierałem z kolby próby po 10 cm^3, celem oznaczenia stężenia barwnika w kąpieli. Próby te pobierałem po 10 *min*, 30 *min*, 1 *godz*, 1½ *godz*, 2 *godz*. i 3 *godz*. od chwili zanurzenia lnu w barwniku.

Do pobierania prób używałem za każdym razem tej samej pipety, aby zmniejszyć możliwie błędy, mogące powstać przez pobieranie nierównej liczby cm^3 roztworu.

Każdą próbę odwirowywałem na centryfudze ręcznej, aby osadzić na dnie unoszące się w roztworze barwnika drobne włókna lniane. W tej centryfudze roztwór barwnika pozostawał bez zmiany. W centryfudze elektrycznej o 8000 obrotach cząstki czerwieni Kongo z mego roztworu także nie osiadają na dnie próbówek.

Po odcentryfugowaniu, z tych samych co poprzednio względów stale tą samą pipetą, pobierałem z górnych warstw 5 cm^3 roztworu. W tych 5 cm^3 oznaczałem stężenie roztworu czerwieni Kongo, istniejące w kolbie po określonym czasie adsorbcji.

Metoda miareczkowania.

Do oznaczania stężenia czerwieni Kongo, użyłem podobnie jak A. Lottermoser i A. Csallner[32]), metody miareczkowania czerwieni Kongo błękitem metylenowym. Zasadą tej metody jest zmiana barwy, w czasie dolewania błękitu metylenowego do czerwieni Kongo, czerwonej na niebieską, przez bezbarwny roztwór. Odbarwienie następuje w chwili zobojętnienia czerwieni Kongo przez błękit metylenowy. Przejście do roztworu bezbarwnego jest jednak bardzo trudne do uchwycenia z powodu osadu, który powstaje w czasie zobojętniania i to tem trudniejsze, im bardziej stężony jest roztwór czerwieni Kongo. Osad ten nie opada zaraz na dno naczynia, lecz tworzy zawiesinę koloru fioletowego, która utrudnia bardzo obserwację roztworu—a w szczególności jego barwy.

Aby uniknąć tej niedogodności i przyśpieszyć zarazem pomiary, zastosowałem do miareczkowania zjawisko flotacji. Jako czynnika flotującego osadu czerwieni Kongo i błękitu metylenowego, użyłem specjalnie czystej, obojętnej nafty.

Sposób postępowania obrałem następujący: 5 cm^3 badanego roztworu czerwieni Kongo nalewałem do probówki ze szkła jenajskiego z doszlifowanym korkiem, o pojemności około 30 cm^3 i dolewałem do niego, też stale tą samą pipetą, 5 cm^3 roztworu błękitu metylenowego, o stężeniu 0,20 g/l, a rozpuszczonego w wodzie podwójnie destylowanej. Ponieważ ciężar cząsteczkowy czerwieni Kongo jest 696,19, zaś błękitu metylenowego 319,67 a jedna cząsteczka czerwieni odpowiada dwom cząsteczkom błękitu, dla roztworu czerwieni Kongo o stężeniu 0,20 g/l, te 5 cm^3 błękitu, dolane, stanowią pewien nadmiar. Nadmiar ten dawał roztworowi zabarwienie niebieskie.

Po odczekaniu, aby osad się utworzył, dolewałem wody destylowanej około 5 cm^3 i 2 cm^3 nafty. Po zatkaniu probówki korkiem silnie nią wstrząsałem, a następnie czekałem, aż cały osad wypłynął na powierzchnię roztworu. Pod pływającym na powierzchni osadem znajdował się roztwór zabarwiony na niebiesko. Nadmiar błękitu metylenowego

miareczkowałem roztworem czerwieni Kongo 0,20 *g/l*, posługując się do tego celu mikrobiuretą z podziałką na 0,01 cm^3.

Po każdem dolaniu czerwieni Kongo, wstrząsałem probówką i po odczekaniu, aż osad wypłynął na powierzchnię, obserwowałem zabarwienie cieczy, na tle mlecznej szybki. Zbliżając się do granicy zobojętnienia wprowadzałem po 0,01 cm^3 czerwieni Kongo. Płyn znajdujący się w probówce, w chwili zupełnego zobojętnienia był bezbarwny. Aby uniknąć ewentualnych błędów, mogących powstać w obserwacji odcienia cieczy, na który wpływać może odblask kolorowego osadu, miareczkowałem stale w świetle dziennem.

Jedno takie miareczkowanie zabierało około 5 *min* czasu.

Stężenie roztworu czerwieni Kongo (5 cm^3) (wagowo nastawionego) przyjmowałem za stałe. W ten sposób, przed każdym pomiarem adsorbcji 5 cm^3 roztworu miareczkowałem i oznaczałem, ilu cm^3 czerwieni Kongo odpowiada 5 cm^3 roztworu błękitu metylenowego. W tej oznaczonej liczbie cm^3 czerwieni Kongo przyjmowałem za stałe, stężenie odpowiadające roztworowi 0,20 *g* czerwieni, na 1 *l* wody.

W następnych więc miareczkowaniach, w ciągu adsorbcji, przyjmowałem do obliczeń ciężar cząsteczkowy czerwieni Kongo za 696,19, a ciężar cząsteczkowy błękitu metylenowego obliczałem na podstawie próbnego miareczkowania, stosowanego roztworu czerwieni Kongo.

W ten sposób chciałem uniknąć błędów, które mogła spowodować ewentualna zmiana roztworu błękitu metylenowego.

Obliczając stężenie po adsorbcji, trwającej 10 *min*, przyjmowałem ilość roztworu barwnika 200 cm^3. Za każdą następną próbą, obliczałem stężenie początkowe kąpieli w stosunku do 190, 180, 170 i t d. cm^3, odliczając w ten sposób ilość roztworu czerwieni Kongo pobraną na każdą próbę.

Pomiary adsorbcji.

Przystępując do właściwych pomiarów adsorbcji czerwieni Kongo przez włókno lniane, zrobiłem próby barwienia roztworami barwnika, posiadającemi w roztworze o temsamem stężeniu różne wielkości cząstek.

Barwienie przeprowadzałem w roztworze wodnym barwnika bez dodatku soli. Do tego celu służyły mi poprzednio wymienione roztwory czerwieni Kongo.

Wyniki pomiarów podaję w tablicach 2, 3 i 4.

Jak widać z liczb podanych w tablicach, różnice w adsorbcji trzech roztworów czerwieni Kongo są małe i nieodpowiadają różnicom wielkości cząstek w roztworach.

TABLICA 2.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo $a = 1{,}703$ $m\mu$.
5 cm^3 błękitu metylenowego. 5,53 cm^3 czerwieni Kongo.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo: Zawnrtość w każdorazowej kąpieli: przed adsorbcją	po adsorbcji: zużyto na miareczk. cm^3	po adsorbcji: czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0.0400	0,84	0,0375	0,0012
30 „	190	0,0356	1,02	0,0342	0,0019
1 *godz*	180	0,0323	1,26	0,0307	0,0027
1,5 „	170	0,0290	1,43	0,0278	0,0033
2 „	160	0,0262	1,63	0,0249	0,0039
3 „	150	0,0234	1,96	0,0214	0.0049

TABLICA 3.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo $a = 2{,}030$ $m\mu$.
5 cm^3 błękitu metylenowego. 5,59 cm^3 czerwieni Kongo.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli: przed adsorbcją	po adsorbcji: zużyto na miareczk. cm^3	po adsorbcji: czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,85	0,0379	0,0010
30 „	190	0,0360	1,06	0,0344	0,0018
1 *godz*	180	0,0326	1,31	0,0308	0,0027
1,5 „	170	0,0291	1,49	0,0278	0,0033
2 „	160	0,0262	1,67	0,0250	0,0039
3 „	150	0,0235	2,07	0,0211	0,0051

TABLICA 4.

Wielkość cząstek czerwieni Kongo: $a = 2{,}511$ $m\mu$.
5 cm^3 błękitu metylenowego. 5,59 cm^3 czerwieni Kongo.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli: przed adsorbcją	po adsorbcji: zużyto na miareczk. cm^3	po adsorbcji: czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,87	0,0377	0,0011
30 „	190	0,0358	1,07	0,0343	0,0018
1 *godz*	180	0,0325	1,28	0,0310	0,0026
1,5 „	170	0,0293	1,46	0,0280	0,0032
2 „	160	0,0264	1,63	0,0253	0,0038
3 „	150	0,0237	1,98	0,0216	0,0048

Stosując teorję Nägeliego, R. Auerbacha i R. Hallera możnaby się było spodziewać, że roztwór zawierający cząstki barwnika o średnicy 1,703 *mμ*, będzie lepiej barwił włókno, aniżeli ten, który posiada cząstki o średnicy 2,511 *mμ* — szczególnie, że Auerbach, umieścił czerwień Kongo w grupie barwników, barwiących na gorąco. W innym przypadku roztwór o wielkości cząstek 2,030 *mμ* powinien był lepiej barwić, niż roztwór o wielkości cząstek 2,511 *mμ*, a gorzej niż roztwór posiadający cząstki o średnicy 1,703 *mμ*. Zestawiając jednak wyniki pomiarów adsorbcji dla tych trzech roztworów z tablic 2, 3 i 4, widać, że nie można powiedzieć, który z nich w przeciągu całego czasu adsorbcji najlepiej barwi. I tak, jak wynika z tablic, po 30 *min* adsorbcji, najwięcej został zadsorbowany roztwór uwzględniony w tablicy 2 podczas gdy po 3 *godz* adsorbcji, najwięcej zadsorbowany był roztwór z tablicy 3. Po 1 *godz* adsorbcji roztwory z tablic 2 i 3 wykazują tęsamą adsorbcję.

Wniosków, mojem zdaniem, co do wpływów wielkości cząstek (a więc tem samem stopnia dyspersji barwnika) na zabarwienie, wyciągać jednak nie można. Możliwe jest, że różnica wielkości cząstek, pomiędzy 1,703 a 2,511 *mμ*, jest za mała, by mogła wpływać znacznie na zwiększenie lub zmniejszenie adsorbcji.

Z drugiej strony, stan roztworu czerwieni Kongo mógł już ulec zmianie, przez samo zanurzenie w nim włókien lnianych. Wtedy oznaczona wielkość cząstek dla roztworu nie odpowiadałaby wielkości cząstek biorących udział w samym procesie adsorbcji—względnie barwienia. Zmiana dyspersji barwnika mogłaby być powodowana substancjami znajdującemi się we włóknie. W ten sposóbm ożnaby też wytłómaczyć wykazany przez W. Weltziena wpływ zawartości popiołu we włóknie—na jego barwienie.

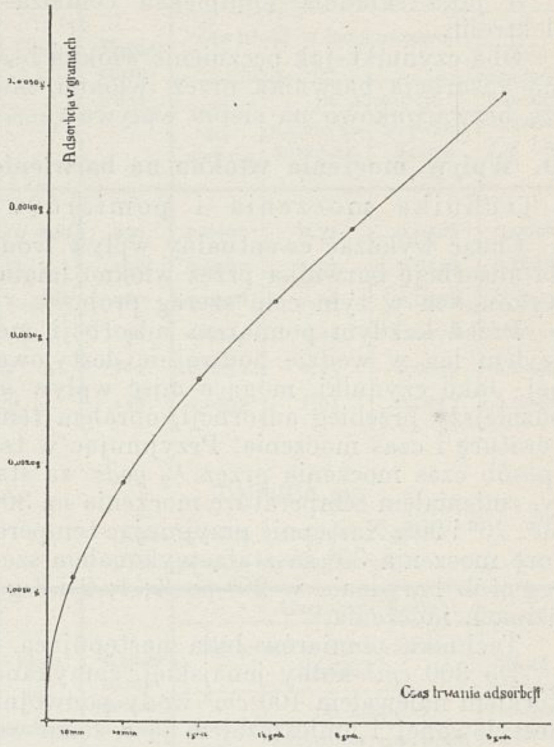
Z tablic 2, 3 i 4 wziąłem średnią pomiarów adsorbcji do wykreślenia krzywej adsorbcji (wykres na rycinie 5) którą przyjąłem za krzywą adsorbcji czerwieni Kongo z roztworu wodnego o stężeniu 0,20 *gl* przez 1 *g* lnu w temperaturze 20^0.

W wykresach krzywych uwzględniłem dla adsorbcji piąte miejsca po przecinku, których jednak w tablicach nie podaję.

W wykresie na osi rzędnych podałem czas trwania adsorbcji—a na osi odciętych ilość w gramach czerwieni Kongo, zadsorbowanej przez 1 *g* lnu.

Jak już widać z wykreślonej krzywej, nie posiada ona kształtu krzywych adsorbcji w ścisłem tego słowa znaczeniu. Logarytmiczna krzywa Freundlicha nie przedstawia się w danym wypadku jako prosta.

Zgadzałoby się to z twierdzeniem P. Ruggliego, że zjawisko barwienia włókna barwnikiem Kongo nie jest czystą adsorbcją.



Rycina 5.

Przemawiałoby za tem też i to, że naogół właściwa adsorbcja trwa względnie krótko i nie osięga czasu trzech, a nawet i więcej godzin.

W procesie barwienia występują więc i inne czynniki, każdy z nich zosobna, lub nawet równocześnie wpływa na ilość pobranego przez włókno barwnika.

Zasadniczym czynnikiem, mojem zdaniem, jest już to, że adsorbens zmienia się w ciągu samego procesu barwienia. Już pod wpływem wody włókno pęcznieje i zmienia przez to swą powierzchnię nawet wewnętrzną budowę.

A. Lottermoser i A. Csallner wypowiedzieli twierdzenie, że nietylko stopień dyspersji odgrywa rolę w barwieniu, lecz też zawartość elektrolitów w wodzie—a w szczególności pęcznienie włókna.

Barwiąc len w roztworze wodnym, stajemy już przed dwoma zjawiskami: 1) wpływu wody na włókno i 2) ewentualnej adsorbcji barwnika przez włókno. Adsorbcja może więc być rożna, gdy stan pęcznienia włókna zbiegiem czasu adsorbcji będzie się zmieniał.

Jak podaje R. O. Herzog, przy pęcznieniu włókna woda może znajdować się pod trzema postaciami:

1) dzięki swemu momentowi dipolowemu zostaje przyciągnięta przez cząstki koloidalne lub krystalit włókna;

2) jako powłoka adsorbowanych jonów;

3) jako składnik kompleksu celuloza—elektrolit.

Oba czynniki, jak pęcznienie włókna i sama adsorbcja barwnika przez włókno, muszą bezwarunkowo na siebie wpływać.

D. Wpływ moczenia włókna na barwienie.

Technika moczenia i pomiarów.

Chcąc wykazać ewentualny wpływ wody na adsorbcję barwnika przez włókno lniane, wykonałem w tym celu szereg prób.

Przed każdym pomiarem adsorbcji moczyłem len w wodzie podwójnie destylowanej. Jako czynniki, mogące mieć wpływ na późniejszy przebieg adsorbcji, obrałem temperaturę i czas moczenia. Przyjmując w ten sposób czas moczenia przez ½ *godz* za stały, zmieniałem temperaturę moczenia na 30°, 50°, 70° i 90°. Następnie przyjmując temperaturę moczenia 30° za stałą, wykonałem szereg prób barwienia w 20° po ½; 1; 2 i 3 godzinach moczenia.

Technika pomiarów była następująca.

Do 300 cm^3 kolby jenajskiej, zamykanej korkiem nalewałem 100 cm^3 wody podwójnie destylowanej i umieszczałem ją w łaźni wodnej, o wymaganej temperaturze. Kolbę z wodą, zamkniętą korkiem owiniętym staniolem, pozostawiałem przez ½ *godz* w łaźni wodnej aby woda nabrała odpowiedniej temperatury. Po upływie tego czasu, zanurzałem w tych 100 cm^3 wody 2 *g* lnu. Od tej chwili liczyłem czas trwania moczenia. W ten sposób len był moczony w określonej temperaturze i czasie. Po upływie oznaczonego na moczenie czasu, przez przeciąg ¼ *godz* kolbę wraz z lnem i wodą ochładzałem pod płynącą wodą i umieszczałem w koszyku wstrząsarki termostatycznej, aby nabrała temperatury 20°. Następnie dolewałem do kolby 100 cm^3 roztworu czerwieni Kongo o stężeniu 0,40 *g/l*. Stężenie to obrałem dla tego, aby len był barwiony w tej samej liczbie cm^3 roztworu (200 cm^3) i tej samej ilości barwnika (0,040 *g*), jakich używałem do poprzednich moich pomiarów adsorbcji. W ten sposób mogłem porównać wyniki z poprzednio otrzymanemi.

Barwnik był rozpuszczany w temperaturze 20° i pozostawał w tej temperaturze w termostacie przez 6 *godz*.

Pomiary adsorbcji.

Technika pomiarów adsorbcji była ta sama co w poprzednich moich doświadczeniach z tą tylko różnicą, że czas trwania adsorbcji liczyłem od chwili wlania roztworu barwnika.

Stężenie roztworu barwnika oznaczałem tak jak poprzednio przez miareczkowanie błękitem metylenowym o stężeniu 0,20 *g* na litr.

5 cm^3 błękitu odpowiada 5,54 cm^3 czerwieni Kongo. Wyniki pomiarów adsorbcji podaję w tablicach 5—12.

Wykres (rycina 6) przedstawia krzywe adsorbcji 1, 2, 3 i 4 wykreślone na podstawie tablic 5—8. Dla wszystkich czterech krzywych czas moczenia przed barwieniem wynosił ½ *godz.* Dla krzywej 1 temperatura moczenia wynosiła 30°; dla krzywej 2 wynosiła 50°, dla krzywej 3 wynosiła 70°, a dla krzywej 4 wynosiła 90°.

W wykresie tym na osi rzędnych podałem czas trwania adsorbcji w 20°; a na osi odciętych ilość w gramach czerwieni Kongo zaadsorbowanej przez 1 *g* lnu.

Na podstawie tych krzywych podaję wykres (rycina 7) uwidaczniający wpływ temperatury moczenia przez 0,5 *godz*, na

TABLICA 5.

Czas trwania moczenia: ½ *godz.*

Temperatura moczenia: 30°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli przed adsorbcją	po adsorbcji: zużyto na miareczk. cm^3	po adsorbcji: czerwieni Kongo w g	Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
10 *min*	200	0,0400	0,77	0,0381	0,0009
30 ,,	190	0,0362	0,99	0,0349	0,0017
1 *godz*	180	0,0327	1,20	0,0312	0,0025
1,5 ,,	170	0,0295	1,35	0,0285	0,0030
2 ,,	160	0,0268	1,56	0,0254	0,0037
3 ,,	150	0,0238	1,87	0,0220	0,0046

TABLICA 6.

Czas trwania moczenia: ½ *godz.*

Temperatura moczenia: 50°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli przed adsorbcją	po adsorbcji: zużyto na miareczk. cm^3	po adsorbcji: czerwieni Kongo w g	Ilość zaadsorbowana przez 1 g lnu
10 *min*	200	0,0400	0,76	0,0382	0,0008
30 ,,	190	0,0363	0,93	0,0350	0,0015
1 *godz*	180	0,0331	1,16	0,0315	0,0023
1,5 ,,	170	0,0297	1,34	0,0285	0,0029
2 ,,	160	0,0268	1,47	0,0260	0,0033
3 ,,	150	0,0244	1,70	0,0230	0,0040

TABLICA 7.

Czas trwania moczenia: ½ *godz.*
Temperatura moczenia: 70⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 ,,	190	0,0366	0,88	0,0354	0,0013
1 *godz*	180	0,0335	1,12	0,0318	0,0022
1,5 ,,	170	0.0300	1,23	0,0293	0,0025
2 ,,	160	0,0275	1,36	0,0267	0,0029
3 ,,	150	0,0250	1,56	0,0238	0,0035

TABLICA 8.

Czas trwania moczenia: ½ *godz.*
Temperatura moczenia: 90⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,74	0,0384	0,0008
30 ,,	190	0,0364	0,91	0,0351	0.0014
1 *godz*	180	0,0333	1,14	0,0316	0,0023
1,5 ,,	170	0,0298	1,32	0,0287	0,0028
2 ,,	160	0,0270	1,42	0,0263	0,0032
3 ,,	150	0,0247	1,63	0,0235	0,0037

TABLICA 8a.

Czas trwania moczenia: ½ *godz.*
Temperatura moczenia: 90⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,74	0,0384	0,0008
30 ,,	190	0,0364	0,80	0,0353	0,0013
1 *godz*	180	0,0334	1,14	0,0316	0,0023
1,5 ,,	170	0,0298	1,29	0,0289	0,0027
2 ,,	160	0,0272	1,43	0,0263	0,0032
3 ,,	150	0,0246	1,69	0,0234	0,0038

TABLICA 9.

Czas trwania moczenia: 1 *godz.*
Temperatura moczenia: 30⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,71	0,0386	0,0006
30 ,,	190	0,0367	1,01	0,0344	0,0018
1 *godz*	180	0,0326	1,26	0,0308	0,0027
1,5 ,,	170	0,0291	1,48	0,0276	0,0034
2 ,,	160	0,0259	1,65	0,0249	0,0040
3 ,,	150	0,0233	1,91	0,0217	0,0048

TABLICA 9a.

Czas trwania moczenia: 1 *godz.*
Temperatura moczenia: 30⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 ,,	190	0,0366	1,01	0,0344	0,0018
1 *godz*	180	0,0326	1,25	0,0308	0,0026
1,5 ,,	170	0,0291	1,48	0,0276	0,0034
2 ,,	160	0,0259	1,64	0,0249	0,0039
3 ,,	150	0,0234	1,91	0,0217	0,0048

TABLICA 10.

Czas trwania moczenia: 2 *godz.*
Temperatura moczenia: 30⁰.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w *cm*³	Czerwieni Kongo: Zawartość w każdorazowej kąpieli — przed adsorbcją	po adsorbcji — zużyto na miareczk. *cm*³	po adsorbcji — czerwieni Kongo w *g*	Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
10 *min*	200	0,0400	0,77	0,0381	0,0009
30 ,,	190	0,0362	0,99	0,0345	0,0017
1 *godz*	180	0,0327	1,24	0,0309	0,0026
1,5 ,,	170	0,0292	1,41	0.0280	0,0032
2 ,,	160	0,0264	1,61	0,0251	0,0038
3 ,,	150	0,0235	1,88	0,0219	0,0046

TABLICA 11.

Czas trwania moczenia: 3 *godz.*
Temperatura moczenia: 30°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpieli			Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
		przed adsorbcją	po adsorbcji		
			zużyto na miareczk. cm^3	czerwieni Kongo w *g*	
10 *min*	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 ,,	190	0,0386	0,97	0,0347	0,0016
1 *godz*	180	0,0329	1,19	0,0313	0,0024
1,5 ,,	170	0,0295	1,37	0,0283	0,0030
2 ,,	160	0,0266	1,52	0,0257	0,0035
3 ,,	150	0,0241	1,82	0,0223	0,0044

TABLICA 12.

Czas trwania moczenia: 1 *godz.*
Temperatura moczenia: 50°.

Czas adsorbcji	Kąpiel adsorbensu w cm^3	Czerwieni Kongo:			
		Zawartość w każdorazowej kąpieli			Ilość zaadsorbowana przez 1 *g* lnu
		przed adsorbcją	po adsorbcji		
			zużyto na miareczk. cm^3	czerwieni Kongo w *g*	
10 *min*	200	0,0400	0,72	0,0385	0,0007
30 ,,	190	0,0366	0,93	0,0350	0,0015
1 *godz*	180	0,0331	1,17	0,0314	0,0023
1,5 ,,	170	0,0297	1,37	0,0283	0.0030
2 ,,	160	0,0266	1,53	0,0256	0,0035
3 ,,	150	0,0240	1,82	0,0223	0,0044

barwienie 1 *g* lnu przez roztwór czerwieni Kongo 0,20 *g/l* w 20°.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odpowiadają czasom barwienia 10 i 30 *min*, i 1, 2 i 3 *godz*

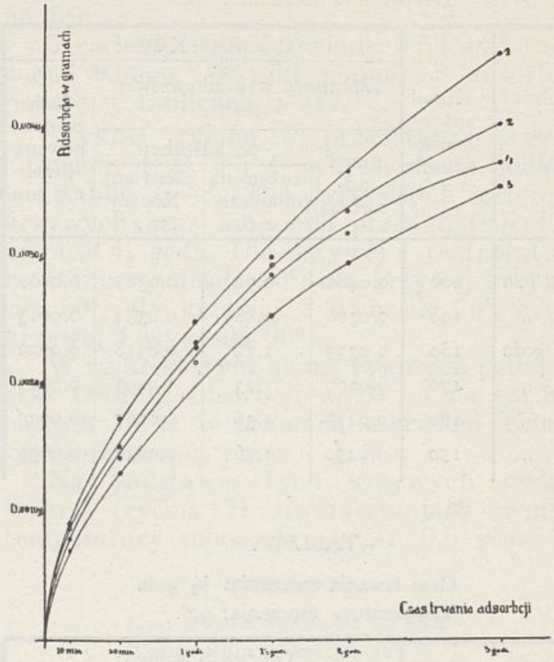
Na osi odciętych umieściłem dla porównania punkty połączone z krzywemi, linjami kropkowanemi, a odpowiadające ilości zaadsorbowanego barwnika przez 1 *g* lnu bez uprzedniego moczenia.

Jak wynika z wykresu, wszystkie punkty krzywych znajdują się poniżej odpowiadających im punktów adsorbcji bez moczenia.

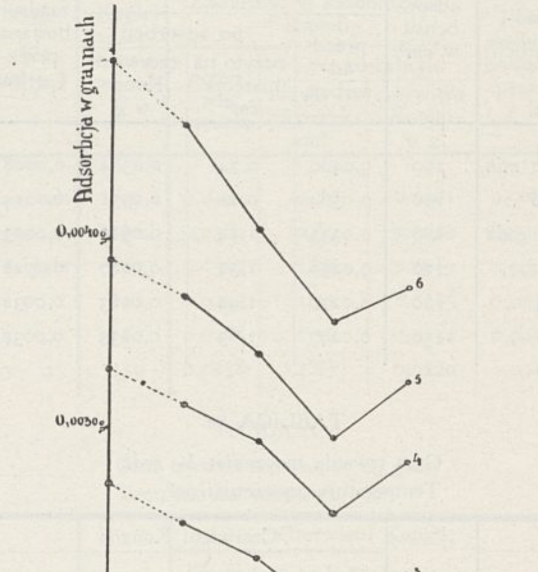
Do 70° adsorbcja stale się zmniejsza a różnica ta staje się coraz bardziej widoczna w ciągu procesu barwienia. W temperaturze moczenia wyższej, a więc 90°, adsorbcja barwnika przez włókno lniane się zwiększa.

W wykresie (rycina 8) podałem krzywe 1 i 2 przedstawiające przebieg barwienia dla tego samego czasu moczenia 1 *godz.* przed barwieniem lecz w różnych temperaturach.

Krzywa 1 przedstawia przebieg adsorbcji barwnika przez 1 *g* lnu poprzednio moczo-

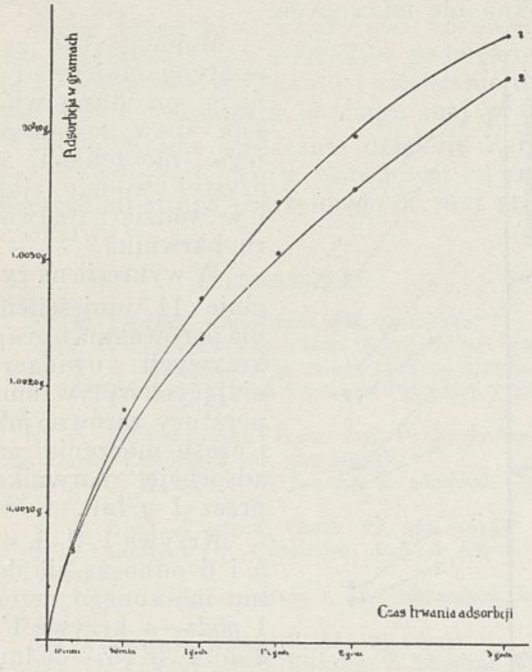


Rycina 6.



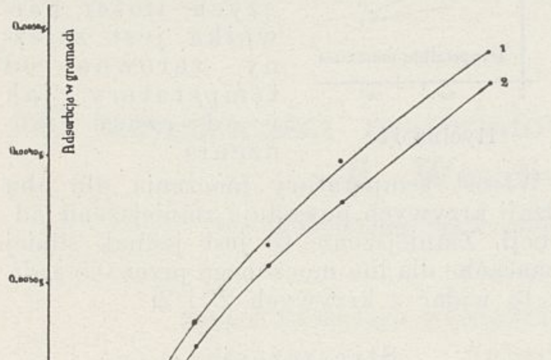
Rycina 7.

nego w 30⁰. Dla krzywej 2 len moczyłem w 50⁰.



Rycina 8.

Jak widać z podanego wykresu, adsorbcja dla lnu moczonego w 50⁰, jest mniejsza niż dla lnu moczonego w 30⁰. Wykres na rycinie 9 przedstawia dwie krzywe adsorbcji



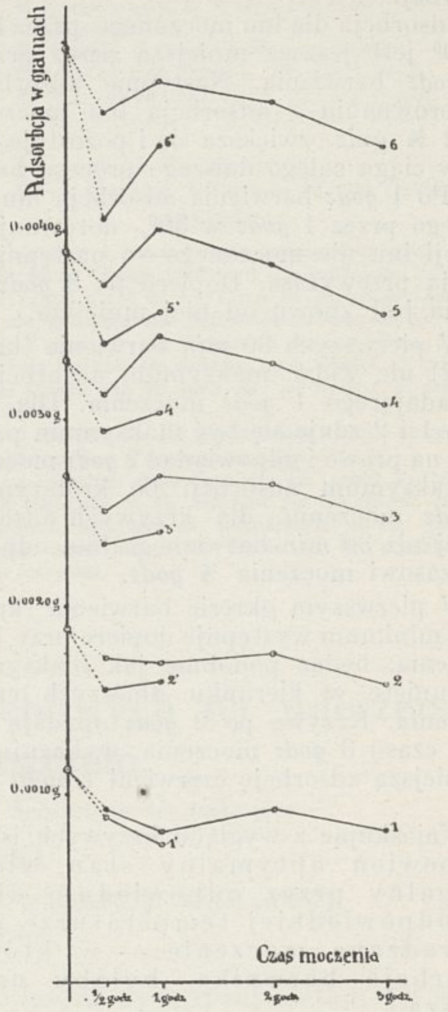
Rycina 9.

1 i 2 w odniesieniu do trwania adsorbcji dla 1 *g* lnu, moczonego w 30⁰.

Krzywa 1 przedstawia przebieg barwienia lnu moczonego poprzednio przez 2 *godz* w 30⁰; zaś krzywa 2 przebieg barwienia po moczeniu lnu w tej samej temperaturze lecz przez 3 *godz*.

Z wykresu tego widać, że adsorbcja barwnika dla lnu przez dłuższy czas moczonego w 30⁰ jest mniejsza.

Wykres na rycinie 10 jest zestawieniem uwidaczniającem wpływ czasu moczenia lnu w 30⁰ na przebieg późniejszej adsorbcji barwnika.



Rycina 10.

Na osi rzędnych podałem czas moczenia lnu przed barwieniem a na osi odciętych ilość w *g* czerwieni, zaadsorbowanej przez 1 *g* lnu.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odpowiadają czasom trwania barwienia przez 10 i 30 *min* 1, 1½, 2 i 3 *godz*.

Krzywe 1′, 2′, 3′, 4′, 5′ i 6′ umieszczone dla porównania odpowiadają temu samemu czasowi trwania barwienia dla 1 *g* lnu moczonego przed barwieniem w 50⁰.

Punkty oznaczone na osi odciętych a połączone linjami kropkowanemi z wyżej wymienionemi krzywemi — przedstawiają ilość w gramach, czerwieni Kongo, zaadsorbowanej przez 1 *g* lnu w ciągu barwienia, bez uprzedniego moczenia lnu w wodzie.

Jak widać z wykresu wszystkich krzywych, adsorbcja barwnika przez len moczony przez pół godziny jest mniejsza, niż adsorbcja dla lnu niemoczonego. Adsorbcja jest tem mniejsza, im wyższa jest temperatura moczenia. Różnica ta staje się coraz bardziej wyraźna z biegiem czasu trwania adsorbcji.

Adsorbcja dla lnu moczonego przez 1 *godz* w 30⁰ jest jeszcze mniejsza przez przeciąg ½ *godz* barwienia. Następnie adsorbcja— w porównaniu z adsorbcją lnu moczonego przez ½ *godz*, zwiększa się i pozostaje większą w ciągu całego dalszego procesu barwienia. Po 1 *godz* barwienia adsorbcja lnu, moczonego przez 1 *godz* w 30⁰, dorównuje adsorbcji lnu nie moczonego—a następnie nawet ją przewyższa. Dopiero po 3 *godz* barwienia jest znowu od niej mniejsza.

W pierwszych 30 *min* barwienia (krzywe 1 i 2) nie widać maksymum adsorbcji, odpowiadającego 1 *godz* moczenia. Dla krzywych 1 i 2 zdaje się być maksymum przesunięte na prawo i odpowiadać 2 *godz* moczenia.

Maksymum adsorbcji po krótszym, niż 3 *godz* moczeniu, dla krzywych adsorbcji, dłużej niż 30 *min* barwionego lnu, odpowiada czasowi moczenia ½ *godz*.

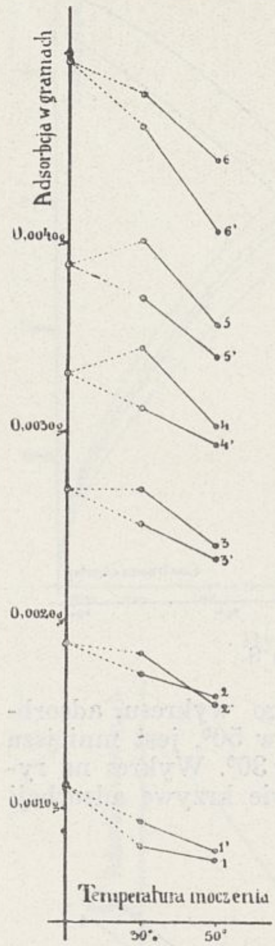
W pierwszym okresie barwienia (krzywe 1 i 2) minimum występuje dopiero przy 1 *godz* moczenia, będąc podobnie jak maksymum, przesunięte w kierunku dłuższych czasów moczenia. Krzywe po 2 *godz* opadają stale i dla czasu 3 *godz* moczenia, wykazują najmocniejszą adsorbcję czerwieni Kongo przez len.

Wnioskując z wyglądu krzywych, istniałby pewien optymalny stan włókna osiągalny przez odpowiednio długie i w odpowiedniej temperaturze przeprowadzane moczenie — w którym, adsorbcja barwnika, byłaby najsilniejsza.

Trzeba jednak wziąść jeszcze pod uwagę to, że w czasie barwienia lnu moczenie jego nadal się odbywa.

Nachylenie pierwszego odcinka krzywych 3, 4, 5 i 6, jako też drugiego odcinka krzywych 1 i 2 wykazywałoby, że adsorbcja barwnika napotyka na pewien opór do pokonanania.

Opór ten wcześniej występuje w procesie barwienia, jeżeli len dłużej lub w wyższej temperaturze był moczony. Istniałby więc pewien moment, w którym stan moczonego włókna utrudniałby bardzo adsorbcję barwnika—jak również inny moment, w którym adsorbcja byłaby tak ułatwiona, że wykazywałaby silniejsze natężenie od adsorbcji włókna nie moczonego.



Rycina 11.

Momenty te zależałyby, mojem zdaniem, od stanu włókna spowodowanego jego moczeniem w czystej wodzie, jak i w wodzie z roztworu barwnika.

W wykresie na rycinie 11 umieściłem dla porównania 6 grup krzywych uwidaczniających wpływ temperatury, zarówno jak i czasu moczenia, na adsorbcję barwnika przez 1 *g* lnu.

Krzywe 1, 2, 3, 4, 5 i 6 odnoszą się do lnu moczonego przez 1 *godz*—a krzywe 1′, 2′,3′, 4′, 5′ i 6′—do lnu moczonego przez 0,5 *godz*.

Jak wynika z powyższych krzywych, optymalny stan włókna do przyjmowania największych ilości barwnika jest zależny zarówno od temperatury jak i od czasu moczenia.

Wzrost temperatury moczenia dla obu rodzaji krzywych powoduje zmniejszenie adsorbcji. Zmniejszenie to jest jednak silniej zaznaczone dla lnu moczonego przez 0,5 *godz*, jak to widać z krzywych 2′ i 2.

Streszczenie.

1. Sporządzono trzy roztwory czerwieni Kongo o wielkości średnic cząstek: 1,703; 2,030 i 2,511 *mμ*.

Te różnice wielkości cząstek nie zdają się wpływać na intensywność adsorbcji barwnika przez włókno lniane.

2. Zastosowanie zjawiska flotacji do miareczkowania czerwieni Kongo przez błękit metelenowy ułatwia i przyśpiesza pomiary.

3. Barwienie lnu przez czerwień Kongo nie przedstawia zjawiska czystej adsorbcji.

4. Został wykazany wpływ moczenia lnu w wodzie na późniejszą adsorbcję barwnika. Przy moczeniu lnu zdaje się istnieć pewnien

optymalny moment w stosunku do temperatury i czasu trwania moczenia, w którym włókno przyjmuje najwięcej barwnika z roztworu.

Panu Profesorowi Doktorowi Antoniemu Gałeckiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu i udzielanie cennych rad i wskazówek w ciągu mej pracy.

Równocześnie serdecznie dziękuję Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za umożliwienie mi kupna potrzebnego do mej pracy autoklawu.

LITERATURA.

1) M. Lüdtke, Ann. Chim. **466**, 35 (1928).
2) J. Wiertelak, Arch. chem. farm. **2**, 27 (1934).
3) T. P. Haughey, Pat. amer. 1814155 (1931).
4) D. R. Nanji i D. M. Stewart, Pat. amer. 1796718 (1931).
5) A. Nowakowski, Prace I-go Polskiego Naukowego Zjazdu Leśniczego. str. 527 (1935).
6) R. O. Herzog i W. Jancke, Z. physikal. Chem. **139**, 235 (1928).
7) E. Elöd, Z. angew. Chem. **47**, 465 (1935).
8) J. Sanders i F. Cameron, Ind. & Chem. **25**, 1371 (1933).
9) Nägeli i Schwendener, Das Mikroskop. Lipsk (1877) 422.
10) P. Ruggli, Kolloid-Z. **63**, 129 (1933).
11) O. Teague i B. B. Buxton, Z. physikal. Chem. **60**, 489 (1907).
12) Pelet i Jolivet, Färbreiprozess. str. 33.
13) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid-Z. **48**, 83 (1929).
14) R. Haller, Kolloid.-Z. **20**, 127 (1917).
15) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid Z. **51**, 273 (1930).
16) R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. tom V. rozdz. I. Der Flachs. Berlin. Verl. Chemie (1932).
17) W. Weltzien, Kolloid-Z. **51**, 172 (1930).
18) N. J. Duclaux i A. Dobry, Bull. soc. chim. **51**, 1172 (1932).
19) F. Bion, Helv. Phys. Acta **1**, 165 (1929).
20) G. Wiegner, J. Magasanik i H. Gessner, Kolloid.-Z. **30**, 145 (1922).
21) R. Auerbach, Kolloid-Z. **34**, 109 (1924).
22) R. Auerbach, Kolloid-Z. **29**, 190 (1921).
23) W. Weltzien i K. Schulze, Kolloid-Z. **62**, 40 (1933).
24) R. Bartunek, Kolloid-Z. **34**, 181 (1924).
25) P. Rona i L. Michaelis, Biochem. Z. **103**, 19 (1920).
26) J. M. Kolthof, Kol. Pharm. Weekblad **57**, 1510, 1571 (1920).
27) A. Lottermoser i W. Hönsch, Kolloid-Z. 57, 206 (1931).
28) R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt i A. v. Gałecki, Ber. **45**, 579 (1902).
29) R. Fürth, Kolloid-Z. **41**, 300 (1927).
30) Einstein, Ann. Physik. **17**, 549 (1905).
31) R. Auerbach, Kolloid-Z. **35**, 202 (1924).
32) A. Lottermoser i A. Csallner, Kolloid-Z. **56**, 324 (1931).
33) Freundlich, Kapillarchemie.
34) R. O. Herzog, Kolloid-Z. **39**, 102 (1926).

RÉSUMÉ.

1. L'auteur a préparé trois solutions aqueuses, différentes du rouge Congo contenant des particules du colorant de: 1,703; 2,030 et 2,511 mμ de diametre. Cette différence de grandeur des particules du colorant ne semble pas avoir d'effet sur son adsorpion par les fibres du lin.

2. Pour faciliter les dosages on a adapté au précipité du rouge Congo par le bleu de méthylène la méthode de flottation.

3. La teinture du lin par le rouge Congo ne présante pas un phénomène d'adsorption pure.

4. Le trempage dans l'eau du lin avant sa teinture influence l'adsorption du colorant par les fibres. Il semble y avoirun optimum de température at de duré du bain d'eau, pour lequel les fibres du lin adsorbent le mieux le colorant.

O wrażliwości materjałów wybuchowych na uderzenie
II. Wrażliwość mieszanin.

Sur la sensibilité des explosifs au choc. II. Sensibilité des mélanges.

TADEUSZ URBAŃSKI

Zakład Technologji Materjałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 20 stycznia 1936

W dalszym ciągu badań nad wrażliwością materjałów wybuchowych na uderzenie, zbadano czułość szeregu mieszanin dwuskładnikowych, stosując metodę opisaną poprzednio *).

Jednak przed przystąpieniem do opisu uzyskanych przez siebie wyników autor uważał za celowe zebranie spostrzeżeń dotychczas opisanych w literaturze, dotyczących wpływu rozmaitych czynników: chemicznych i fizycznych na wrażliwość na uderzenie (czułość) materjałów wybuchowych.

*) Literatura na końcu pracy.

W ten sposób wyczerpany zostaje opis istniejącego w literaturze materjału doświadczalnego, dotyczącego zagadnienia, które nas interesuje.

Wpływ budowy chemicznej substancyj wybuchowych na ich wrażliwość na uderzenie.

Doświadczenia nad rozklasyfikowaniem wszystkich materjałów wybuchowych na grupy według ich wrażliwości na uderzenie pochodzą już z czasów pierwszych badań nad własnościami różnych substancyj wybuchowych. Tak więc zauważono wielką wrażliwość

substancyj inicjujących, mieszanek chloranowych, estrów kwasu azotowego i małą wrażliwość nitrozwiązków aromatycznych.

Pierwsze systematyczne badania w tym kierunku wykonał Will (2), wprowadzając podział materjałów wybuchowych na kilka grup pod względem ich bezpieczeństwa przy transporcie.

W szczególności, badając wrażliwość na uderzenie, Will podaje klasyfikację na następujące grupy (badano uderzenia 2 *kg* ciężaru):

Grupa I: substancje wybuchające od uderzenia z wysokości 7 *cm* i mniejszej. Należy tu większość materjałów wybuchowych inicjujących, nitrogliceryna, pikryniany metali ciężkich. Substancje te są niedozwolone do transportu.

Grupa II: wybuchająca od uderzenia z wysokości 7 — 25 *cm*. Należy tu bawełna strzelnicza, dynamity.

Grupa III: wysokość 26 — 100 *cm*. Do tej kategorji zalicza się (uszeregowane w kierunku zmniejszającej się wrażliwości): proch czarny, materjały wybuchowe chloranowe, część nitrozwiązków aromatycznych (np. tetryl, heksyl, kwas pikrynowy), bawełna strzelnicza z 15% wilgoci, proch bezdymny.

Grupa IV: wysokość 100 — 200 *cm*. Bawełna strzelnicza z 20% wilgoci, amonosaletrzane materjały wybuchowe, większość nitrozwiązków aromatycznych (trotyl, trójnitroksylen, trójnitronaftalen).

W przytoczonej już poprzednio pracy Muraoura (1917) (3) znajdujemy również dane, dotyczące wrażliwości na uderzenie wielu substancyj i mieszanek wybuchowych.

Na podstawie uzyskanego materjału autor dzieli zbadane materjały wybuchowe na trzy kategorje.

1° Do pierwszej należą materjały wybuchowe bardzo wrażliwe na uderzenia (np. materjały wybuchowe inicjujące oraz chloranowe mieszanki i pentryt). Charakteryzuje je to, że niewielka zmiana wysokości powoduje już dużą zmianę procentowej liczby wybuchów — krzywa S na rycinie 2 (praca poprzednia) ma bieg bardzo stromy.

2° W grupie drugiej, charakteryzującej się biegiem krzywej bardziej stromym znajdujemy: proch czarny, bawełnę strzelniczą i najwrażliwsze z pośród nitrozwiązków aromatycznych — tetryl, czteronitroanilinę i sześcionitrodwufenyloaminę.

3° Do grupy trzeciej należy większość nitrozwiązków aromatycznych, jak również sznajderyt. Charakterystyczny dla tej grupy jest bieg krzywej S, która wykazuje, że po dojściu do wysokości, przy której mamy 50% wybuchów, dalsze zwiększenie wysokości nie powoduje widocznego wzrostu procentowej liczby wybuchów.

W związku z tem autor sądzi, że w przypadku tych materjałów wybuchowych określenie wyłącznie tylko wysokości, przy której następuje 50% wybuchów nie daje właściwego obrazu wrażliwości materjałów wybuchowych na uderzenie: należy wyznaczyć całokształt zależności zachowania się materjału wybuchowego przy różnych wysokościach, zmieniając wysokość co 10 *cm* albo zgrubsza co 20 *cm*. Jak dalece ważna jest znajomość krzywej, widać z przypadku sznajderytu: część krzywej, wyrażająca prawdopodobieństwo 50% wybuchów jest ściśle pozioma.

Z pośród dalszych obserwacyj Muraoura zasługują na szczególną uwagę następujące: trójnitroksylen jest bardziej wrażliwy, zaś trójnitroanizol jest mniej wrażliwy niż trójnitrotoluen. Niewielka domieszka piasku (0,5%) do substancji względnie małowrażliwej (np. trotyl) wystarcza, aby substancję tę zamienić w ciało bardzo wrażliwe (zbliżone pod tym względem do szedytu).

C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep (4) badając własności całego szeregu nitrozwiązków aromatycznych, przeważnie wysokonitrowanych amin, określają również wrażliwość na uderzenie, posiłkując się zwykłym kafarkiem; stosują przytem tetryl jako materjał wybuchowy wzorcowy.

Autorzy wyprowadzają wniosek, że wprowadzenie grupy metylo-nitro-aminowej oraz czwartej grupy nitrowej podwyższa wyraźnie wrażliwość na uderzenie, natomiast wprowadzenie grupy aminowej obniża tę wrażliwość. Podstawienie w grupie fenolowej wodoru metylem lub etylem również znacznie zmniejsza wrażliwość.

Poza naturą samej grupy, jej ruchliwość również wpływa na wzrost wrażliwości na uderzenie. Wskutek tego aminotrójnitrofenylometylonitroamina jest bardziej wrażliwa niż tetryl pomimo obecności grupy aminowej. Większa wrażliwość wywołana jest większą ruchliwością grupy metylo-nitro-aminowej w pierwszym z tych połączeń. Przesunięcie grupy NO_2 z położenia symetrycznego w niesymetryczne, a więc bardziej ruchliwe, zdaje się powiększać wrażliwość substancyj na uderzenie, jak to można sądzić z porównania dwóch sześcionitrodwufenyloamin (2,4,6-2,4,6 i 2,4,6-2,3,4).

Z pomocą opisanego poprzednio urządzenia Rottera wykonano w Arsenale w Woolwich szereg oznaczeń wrażliwości różnych substancyj wybuchowych (5).

Zgodnie z temi danemi, zwiększenie liczby grup NO_2 w pierścieniu benzenowym zwiększa wrażliwość na uderzenie. Wprowadzenie grupy OH w trójnitrowych pochodnych również zwiększa ich wrażliwość. Wreszcie niesymetryczne rozmieszczenie grup

NO_2 w trójnitrotoluenie powoduje zwiększenie wrażliwości na uderzenie.

Na większą czułość β-trójnitrotoluenu, a mniejszą α- w porównaniu do γ-trójnitrotoluenu wskazywał już Will (6). Wszystkie te spostrzeżenia zgadzają się między sobą.

Pozatem wydaje się, że istnieje pewien związek między wrażliwością podobnych związków wybuchowych, a ciepłem ich tworzenia się. Według badań W. E. Garnera i C. L. Abernethy (7) mamy następujące ciepła tworzenia się izometrycznych trójnitrotoluenów:

izomer	kal	Wrażliwość na uderzenie według Robertsona (5)
2,4,6	—10,2	115
2,3,5	— 7,1	108
2,3,6	— 5,6	111
2,4,5	— 5,3	102
3,4,5	— 2,8	102
2,3,4	— 2,0	92

Im bardziej egzotermiczne jest połączenie, tem mniejszą wykazuje wrażliwość na uderzenie. Endotermiczny β-trójnitrotoluen jest najwrażliwszy.

Z drugiej strony badania Wöhlera i Martina (8) doprowadzają do spostrzeżenia, że wrażliwość zbadanych przez nich materjałów inicjujących nie zawsze idzie w parze z termochemicznemi ich własnościami, t. j. ciepłem tworzenia się. Porównanie czułości poszczególnych materjałów inicjujących było tu jednak utrudnione ze względu na duże różnice własności fizycznych (postać krystaliczna, wielkość, twardość i elastyczność kryształów i t. p.), które maskowały subtelne różnice czułości.

Najbardziej szczegółowe badania nad wpływem budowy nitrozwiązków aromatycznych na ich wrażliwość wobec uderzenia dokonał z pomocą udoskonalonej przez siebie metody Wöhler i Wenzelberg (9).

Ogólny wniosek autorzy streszczają w sposób następujący: wrażliwość nitropochodnych benzenu zwiększa się w miarę zwiększenia liczby grup podstawionych w benzenie i jego homologach. Rodzaj i pozycja grup nie ma większego znaczenia, jedynie grupa metylowa ma mniejszy wpływ niż inne.

Pozatem między wrażliwością na uderzenie, a siłą materjału wybuchowego zależność jest bardzo luźna, podobna do tej, jaka istnieje między szybkością reakcji, a swobodną energją.

Oto kilka najważniejszych spostrzeżeń dokonanych przez autorów:

Najmniej wrażliwym nitrozwiązkiem jest dwunitrobenzen. Przejście od dwu i trójnitro pochodnych benzenu do dwu i trójnitro pochodnych toluenu, ksylenu, mezytylenu łączy się ze wzrostem czułości. To samo dotyczy przejścia od pochodnych benzenu do pochodnych fenolu, rezorcyny, pochodnych chloru i dwuchlorobenzenu, pochodnych aniliny. Wprowadzenie nowej grupy $-NO_2$ powoduje wzrost czułości.

Przy jednakowej liczbie ogólnej grup podstawionych czułość jest mniej więcej jednakowa.

Tak więc dwunitro-chlorobenzen, -anilina, -fenol, -anizol i trójnitrobenzen wykazują mniej więcej jednakową czułość. Dwunitrodwuchlorobenzen, dwunitrorezorcyna, trójnitroanilina i trójnitrotoluen są substancjami o mniej więcej jednakowej czułości.

Wreszcie Wöhler i Wenzelberg spostrzegają nieco większą wrażliwość niesymetrycznych połączeń (dwu i trójnitrotoluenów, dwunitrofenoli), co potwierdza poprzednio dokonane spostrzeżenia innych autorów.

Wpływ czynników fizycznych.

a) Ilość badanej substancji — wpływ ten był podany już poprzednio (1).

b) Stan skupienia — w stanie ciekłym substancje są bardziej wrażliwe na uderzenie niż w stanie stałym. Brak tu jednak bliższych danych doświadczalnych. Częściowo można to przypisać wyższej tenperaturze używanej przy badaniu ciekłych substancyj w porównaniu do stałych. Obserwacja ta jest oparta na przykładzie nitrogliceryny: ciekła nitrogliceryna jest bardziej wrażliwa na uderzenie niż zestalona, co zgodnie zauważa szereg autorów: Nobel (10), Mowbray (11), Beckerhinn (12), Hess (13), Will (14), Hackel (15).

c) Silne sprasowanie może wywołać zmniejszenie czułości materjału wybuchowego. Fakt ten znany jest szczególnie fabrykantom spłonek zapalających. Ściślejszych danych w literaturze brak.

d) Budowa krystaliczna. Na przykładzie nitrogliceryny stwierdzono rozmaitą wrażliwość dwuch odmian krystalicznych tej substancji. Hibbert (16) podaje, że postać nietrwała (o t. t. 2°) jest nieco mniej czuła niż postać trwała (t. t. 13,2°). Potwierdzenie tego spostrzeżenia dał ostatnio Hackel (15) w pracy nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny*).

e) Wielkość kryształów, stopień ich rozdrobnienia ma bardzo duży wpływ na czułość substancyj wybuchowych. Już Lenze (17) podaje, że w przypadku kwasu pikrynowego najczulszą okazała się substancja stopiona i następnie sproszkowana; najmniej czułą—substancją grubokrystaliczna. Snitko (18) potwierdza te spostrzeżenia na przykładzie trotylu i tetrylu.

*) Praca wykonana w Zakładzie Technologji Materjałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej.

Przeciwnie Wenzelberg (19) znajduje, że w przypadku nitrozwiązków takich jak: trotyl, kwas pikrynowy, trójnitrorezorcyna, chlorek pikrylu, dwunitrofenol, niema wyraźnej różnicy między czułością substancji drobno sproszkowanej i gruboziarnistej.

Wpływ wielkości kryształów jest zato wyraźnie widoczny w przypadku substancyj bardzo czułych np. materjałów inicjujących. Jest on przytem odwrotny do zanotowanego wyżej.

Tak więc np. Wöhler (20) znajduje, że zwiększenie wielkości kryształów azotku ołowiu powoduje wzrost czułości. Kryształy azotku rtęci długości 3 *mm* grubości 0,25 *mm* wybuchają przy przełamaniu lub od dotknięcia piórkiem. Kryształy mniejsze, grubości 0,1 *mm* wybuchają dopiero od uderzenia ciężaru 0,600 *kg* z wysokości 65 *mm*. Bardzo drobny pył potrzebuje już wysokości 200 *mm*.

Różnice wielkości kryształów azotków rozmaitych metali utrudniały też porównywanie wrażliwości ich na uderzenie i uzależnianie jej od wewnętrznej energji substancyj, co też Wöhler zaznacza w swych badaniach.

f) Wpływ temperatury na czułość był zanotowany już w 1894 przez Cronquista (21), który z pomocą prymitywnego kafarka, znajduje nieco większą czułość nitrogliceryny w 15° niż w 30°.

Według Gody (22) dla nitrogliceryny: w 16° potrzeba 0,2 *kgm*, w 94° — 0,1 *kgm*, w 182° wystarczy bardzo lekkie uderzenie.

Bardziej szczegółowe dane przytacza Will (23) dla szeregu nitroglicerynowych materjałów wybuchowych: dynamitu okrzemkowego, żelatyny wybuchowej, dynamitu żelatynowego. Lenze (17) znajduje taksamo, że *Donaryt* wybucha w 30 — 40° pod wpływem słabszego uderzenia, niż w 12—14°.

Taylor i Weale (24) zbadali zależność czułości piorunianu rtęci oraz tetrazenu od temperatury, znajdując następujące dane: Piorunian rtęci wybucha w 37° od pracy 46 *uncyj. cal*, a w 157,5° od — 10 *uncyj. cal*. Tetrazen wybucha w 15° od pracy 76, a w 113° od — 20 *uncyj. cal*.

g) 1. Wpływ domieszek nieczynnych pod względem wybuchowym.

Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że domieszka substancyj twardych, utworzonych z ziaren o ostrych krawędziach (piasek, szkło mielone, wiórki metalu) w bardzo znacznym stopniu zwiększa czułość materjałów wybuchowych na bodźce mechaniczne — uderzenie i tarcie, co znalazło też praktyczne zastosowanie przy sporządzaniu mas służących do napełniania spłonek zapalających, wybuchających pod wpływem uderzenia oraz zapalników tarciowych, działających pod wpływem tarcia.

Brunswig (25) podaje, że dwunitronaftalen nie wybucha od uderzenia ciężaru 2 *kg*, padającego z wysokości 2 *m*; jeżeli do substancji tej dodać 10% ostrego piasku — wówczas wybuch częściowy następuje pod wpływem uderzenia z wysokości 70 *cm*.

Snitko (26) przytacza następujące wyniki badań dokonanych w Akademji Artyleryjskiej (w Z. S. R. R.) na trotylu, zawierającym piasek:

zawartość piasku	% wybuchów od uderzenia 10 *kg* z wysokości 25 *cm*
0,01 — 0,05%	6%
0,10 — 0,15%	20%
0,20 — 0,25%	29%

Taksamo dodanie sproszkowanych metali, szczególnie cynku, cyny i ołowiu do prochu czarnego zwiększa jego czułość.

Istnieją również substancje niewybuchowe, których domieszka powoduje zmniejszenie czułości materjałów wybuchowych. Do substancyj tych, zwanych pospolicie „flegmatyzatorami" należą takie jak parafina, waselina, wosk, tłuszcze roślinne i zwierzęce, sole wyższych kwasów tłuszczowych, ciecze takie jak woda, alkohol, gliceryna i t. p. Niektóre z nich znalazły zastosowanie praktyczne.

Tak więc trotyl z woskiem japońskim kwas pikrynowy z parafiną stosowany jest do napełniania pocisków przeciwpancernych, których ładunek kruszący powinien odznaczać się bardzo małą wrażliwością na uderzenie.

Bawełna strzelnicza z zawartością 20—30% wody uznawana jest za bezpieczną w transporcie, a bawełna kolodjonowa może być dopuszczona do przewozu kolejowego, o ile zawiera taką samą ilość alkoholu metylowego lub etylowego i t. p.

g) 2. Wpływ domieszek czynnych.

Pomimo, że w praktyce stosujemy przeważnie mieszanki materjałów wybuchowych, a nie czyste substancje, badania systematyczne takich mieszanek są bardzo nieliczne. W szczególności badania wrażliwości na uderzenie w zależności od składu mieszanek nie były zupełnie dokonane.

Spotykamy jedynie drobne wzmianki w tym zakresie. Tak więc Cronquist (21) znalazł, że mieszanina ciekłej gliceryny z krystaliczną posiada większą czułość, niż każdy z tych składników osobno. Badania wykonane przez *Chemisch Technische Reichsanstalt* (27) wykazały, że mieszanina 80% pentrytu z 20% nitrogliceryny jest bardziej wrażliwa na uderzenie, niż czysty pentryt.

Celem pracy niniejszej było uzupełnienie istniejącej luki w literaturze i określenie czułości szeregu mieszanek, utworzonych z rozmaitych składników — przedewszystkiem wybuchowych.

Część doświadczalna.*)

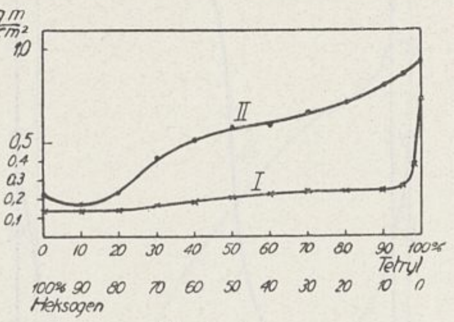
Przy wykonywaniu doświadczeń autor stosował metodę dokładnie opisaną w pracy poprzedniej (1).

Przyrządzenie mieszanin badanych było dokonywane w ten sposób, że odważone ilości składników mieszano i rozcierano dokładnie w moździerzu aż do osiągnięcia jednolitej masy, utworzonej z ziarenek średnicy od 0,1 do 0,2 *mm*, poczem wstawiano je do eksykatora na 1 dzień.

Badanie polegało przedewszystkiem na określeniu czułości kilku nitrozwiązków aromatycznych pod wpływem dodawania do nich heksogenu i pentrytu. Pozatem zbadano czułość mieszanin heksogenu z saletrą potasową oraz chlorkiem potasu.

I. Nitrozwiązki z heksogenem.

1. Mieszaniny tetrylu i heksogenu (tablica 1, rycina 1.).



Rycina 1.

Na rysunku podane są dwie krzywe: dolna — I wyraża zależność minimalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 10% wybuchów, od składu mieszanek; górna — II wyraża zależność maksymalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 50% wybuchów od składu mieszanek.

Na wszystkich dalszych wykresach zachowujemy te same oznaczenia.

Bieg obu krzywych jest bardzo charakterystyczny i jak się okazuje wspólny wszystkim zbadanym mieszankom nitrozwiązków z bardziej czułemi substancjami wybuchowemi — heksogenem, pentrytem i nitroerytrytem.

Rozpatrzmy szczegółowo przypadek podany na rycinie 1. Dodanie do heksogenu substancji wybuchowej mniej czułej, jaką jest tetryl, powoduje niezwykle ciekawe zjawisko początkowo wyraźnego wzrostu czułości, charakteryzującego się minimum krzywej II przy zawartości 10% tetrylu. Zarazem obydwie krzywe: II i I zbliżają się do siebie bardzo, co świadczy o tem, że krzywa S, (Muraoura)*) wyrażająca procentową liczbę wybuchów, zależną od pracy uderzenia jest krzywą bardzo stromą i minimalne zwiększenie pracy powoduje bardzo znaczne zwiększenie prawdopodobieństwa wybuchów.

Dalsze zwiększenie zawartości tetrylu zmniejsza czułość mieszanki, jednocześnie krzywe II i I stopniowo oddalają się od siebie, co jest identyczne ze zmniejszeniem kąta pochylenia krzywej S.

Bardzo charakterystyczne (w innych mieszankach występuje ono silniej) jest zagięcie obu krzywych w pobliżu zawartości 50 — 60% tetrylu. W przypadku krzywej I zagięcie jest słabe, w przypadku krzywej II — silniejsze.

Badając bieg obu krzywych od strony czystego tetrylu znajdujemy, że dodanie niewielkiej ilości heksogenu powoduje raptowny spadek czułości, wyrażony krzywą I, natomiast krzywa II wyraża spadek względnie łagodny.

Linja S czystego tetrylu jest znów znacznie bardziej stroma niż mieszanek, zawierających nieznaczne ilości heksogenu. Obydwie krzywe składają się z trzech części. Tak więc krzywa II w części odpowiadającej mieszankom od 0 do 30% tetrylu odpowiada dużej wrażliwości (wrażliwości czulszego składnika); w granicach zawartości 30 — 80% mamy wrażliwość średnią, wreszcie dla mieszanek zawierających 80 — 100% tetrylu znajdujemy wrażliwość mniej czułego składnika. W innych mieszankach istnienie tych trzech części krzywej II jest bardziej wyraźne.

W przypadku krzywej I znajdujemy zasadniczo te same trzy odcinki, jednak granice ich są wyraźnie przesunięte w kierunku większych ilości tetrylu (0 — 50%, 50 — 95%, 95 — 100%).

2. Mieszaniny kwasu pikrynowego z heksogenem — badanie wykonane przy współudziale Dr. Zb. Kapuścińskiego (tablica 2, rycina 2).

Znajdujemy zasadniczo ten sam bieg krzywych co i na rycinie 1, jedynie znacznie mniej wyraźnie występuje zagięcie krzywej II w pobliżu 50%-wych mieszanek. Pozatem dostrzegamy: zwiększenie czułości heksogenu przez dodanie do niego kwasu pikrynowego w ilości do 15%, oraz bardzo silne zwiększenie czułości kwasu pikrynowego przez dodanie do niego 10% heksogenu.

Podobnie jak w przypadku mieszanin tetrylu z heksogenem tak i tutaj krzywa S (Muraoura) jest bardzo stroma w pobliżu 90% heksogenu, następnie pochyla się coraz silniej ku osi, wyrażającej pracę uderzenia. W przypadku czystego kwasu pikrynowego kąt pochylenia jest znacznie mniejszy, niż w przypadku wszelkich mieszanek tej substancji z heksogenem.

*) Referowana w Towarzystwie Wojskowo Technicznem dn. 9/XI-35 r.

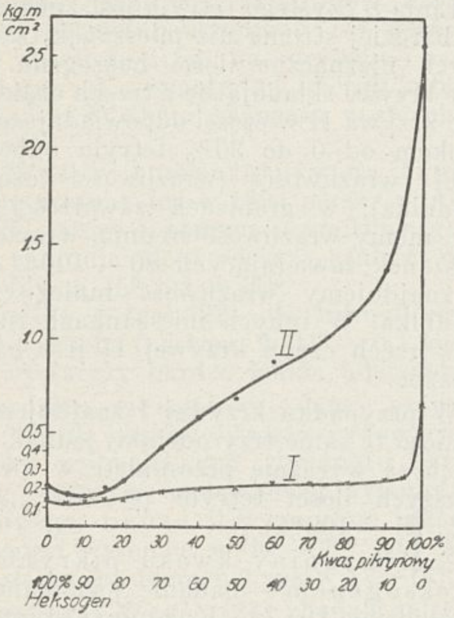
*) Patrz rycina 2 poprzedniej pracy[1]).

3. Mieszaniny trójnitrotoluenu z heksogenem. (tablica 3, rycina 3).

Na obydwu krzywych dostrzegamy wyjątkowo wyraźne zagięcie w pobliżu 50%-wej mieszanki. Dzięki temu podział krzywych na trzy odcinki jest bardzo ułatwiony: przy zawartości trotylu poniżej 30% mieszanki mają wrażliwość zbliżoną do heksogenu; mieszanki o zawartości 40 — 90% trotylu wykazują wrażliwość pośrednią między trotylem a heksogenem, przyczem przejście od mieszanek zawierających 30% trotylu do zawierających 45% charakteryzuje się raptownym skokiem wrażliwości.

Przy przejściu od mieszanek bogatych w trotyl (ponad 90%) do czystego trotylu znajdujemy znów raptowne zmniejszanie wrażliwości.

Podobnie jak w poprzednich mieszankach, dodanie małoczułego trotylu do heksogenu powoduje uczulenie heksogenu. Dodanie znów heksogenu do trotylu powoduje raptowne zwiększenie czułości (krzywa I i II).



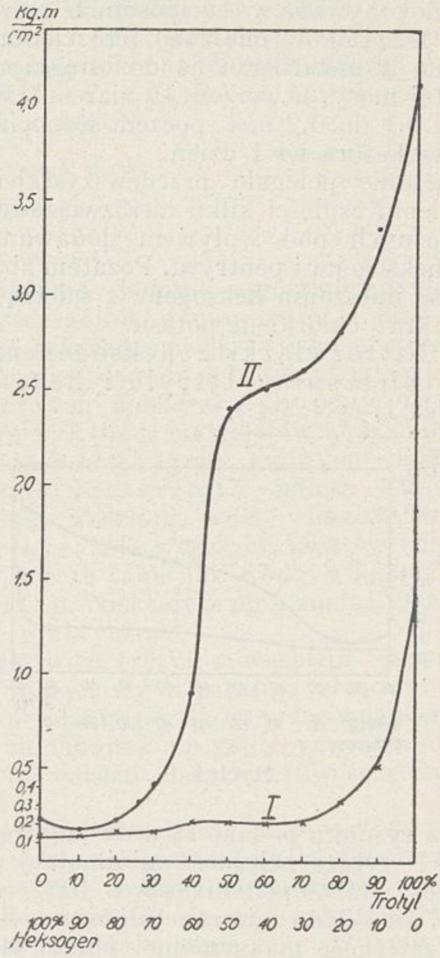
Rycina 2.

II. Nitrozwiązki z pentrytem.

4. Mieszaniny tetrylu z pentrytem (tablica 4, rycina 4).

Zasadniczy kształt krzywych nie odbiega od podanych poprzednio. Różnica między układem tetryl — pentryt, a układem tetryl — heksogen polega głównie na większym obszarze mieszanek o dużej czułości. Obszar ten ogarnia mieszaniny zawierające do 40 % pentrytu, przyczem mieszanki zawierające 10 — 20 % tetrylu są czulsze niż czysty pentryt.

Obszar przejściowy średniej czułości zawarty jest między mieszankami o 50 — 90 % trotylu. Podobnie jak w poprzednio opisanych przypadkach, dodanie pentrytu do tetrylu wywołuje raptowne zwiększenie czułości, co widoczne jest jednakowo wyraźnie na obu krzywych: I i II.

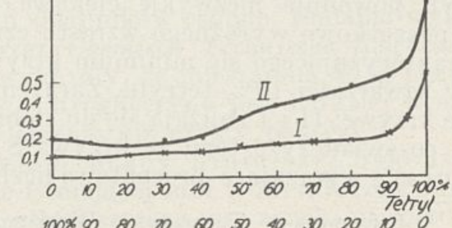


Rycina 3.

5. Mieszaniny trotylu z pentrytem. (tablica 5, rycina 5).

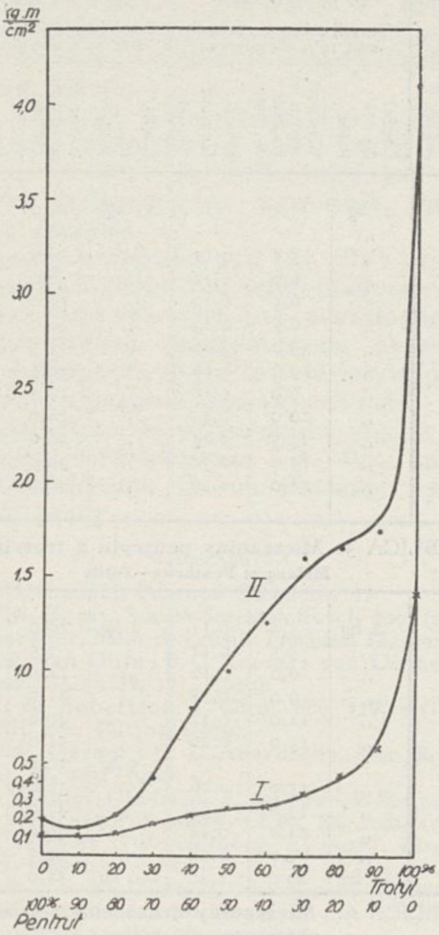
Bieg krzywej I i II przypomina ogromnie przypadek mieszanin kwasu pikrynowego z heksogenem.

Podobnie jak i tam mamy łagodne przejście (krzywa II) od mieszanek bardzo czułych do mieszanek średniej czułości. Poza-



Rycina 4.

tem obserwujemy te same zjawiska, co i w poprzednich układach: gwałtowny spadek czułości trotylu pod wpływem dodania niewielkich ilości pentrytu, uczulenie pentrytu przez dodanie do niego trotylu.

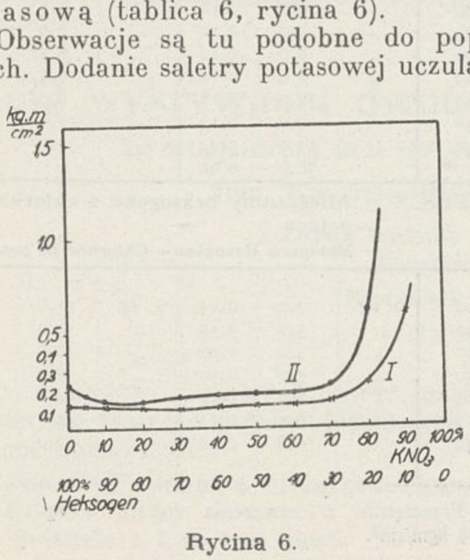


Rycina 5.

III. Substancja wybuchowa znośnikiem tlenu.

6. Mieszaniny heksogenu z saletrą potasową (tablica 6, rycina 6).

Obserwacje są tu podobne do poprzednich. Dodanie saletry potasowej uczula heksogen na bardzo dużej przestrzeni, obejmującej mieszanki, zawierające do 60% saletry potasowej, co uwydatnia się widocznie na obu krzywych — I i II.

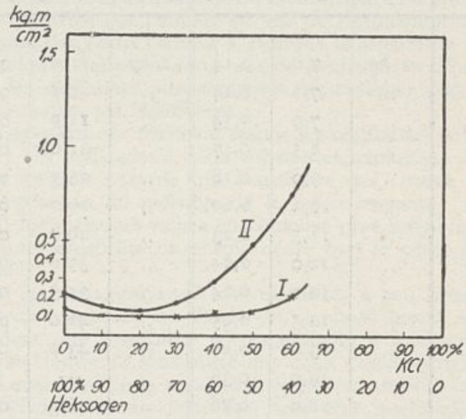


Rycina 6.

IV. Substancja wybuchowa z solą niewybuchową.

7. Mieszaniny heksogenu z chlorkiem potasu. (tablica 7, rycina 7).

Uczulenie heksogenu jest tutaj również bardzo silne, jednak obejmuje nieco węższy obszar, co się tłumaczy pewnego rodzaju



Rycina 7.

flegmatyzującym działaniem większych ilości chlorku potasu, wskutek czego również mieszanki o zawartości heksogenu mniejszej niż 40% wybuchają od uderzenia z dużym trudem i bardzo nierównomiernie.

Streszczenie.

Stosując metodę kafarową badania czułości materjałów wybuchowych z pewnemi wprowadzonemi poprzednio (1) ulepszeniami, dającemi dokładność pomiarów do 10% autor zbadał wrażliwości na uderzenie szeregu mieszanek, składających się z pentrytu lub heksogenu z jednej strony a rozmaitych nitrozwiązków aromatycznych, nośnika tlenu lub soli niewybuchowej z drugiej strony.

Badanie te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1) Mieszaniny dwóch substancyj wybuchowych o niejednakowej wrażliwości wykazują wrażliwość zależną od składu mieszanin. Obserwujemy przytem, że mieszaniny bogate w składnik wrażliwszy są zbliżone pod względem wrażliwości do tego składnika; mieszaniny o równych ilościach obu składników lub bogatsze w składnik mniej wrażliwy, wykazują wrażliwość średnią, leżącą między wrażliwościami obu składników. Przejście od wrażliwości mieszanek bardziej wrażliwych do mniej wrażliwych charakteryzuje się dosyć wyraźnym przeskokiem (nieciągłością).

2) Jeżeli do substancyj takich jak heksogen i pentryt doda się substancji wybuchowej

TABLICA 1.

Mieszaniny heksogenu z tetrylem

Melanges: Hexogène—Tetryl

Skład mieszanin % wagowe heksogenu / Melanges: % d'hexogène en poids:	I Min. praca dająca 10% wybuchów / Travail minimum produisant 10% d'explosions			II Maks. praca dająca 50% wybuchów / Travail maximum produisant 50% d'explosions		
	Ciężar *kg* Poids	Wysokość spadku *cm* Hauteur de chute	Praca *kg m/cm²* Travail	Ciężar *kg* Poids	Wysokość spadku *cm* Hauteur de chute	Praca *kgm/cm²* Travail
100	2 *kg*	7,0	0,14	2 *kg*	11,0	0,22
90	,,	7,0	0,14	,,	7,5	0,15
80	,,	7,0	0,14	,,	11,5	0,23
70	,,	8,5	0,17	,,	21,0	0,42
60	,,	9,0	0,18	,,	25,5	0,51
50	,,	10,0	0,20	,,	29,0	0,58
40	,,	11,5	0,23	,,	29,0	0,58
30	,,	12,0	0,24	,,	33,0	0,66
20	,,	12,0	0,24	,,	35,5	0,71
10	,,	12,5	0,25	,,	40,0	0,80
5	,,	13,0	0,26	,,	43,0	0,86
2	,,	19,0	0,38	,,	—	—
0	,,	28,0	0,56	,,	46,0	0,92

TABLICA 2: **Mieszaniny heksogenu z kwasem pikrynowym**

Melanges: Hexogène—acide picrique

100	2 *kg*	7,0	0,14	2 *kg*	11,0	0,22
95	,,	6,0	0,12	,,	8,5	0,17
90	,,	7,0	0,14	,,	7,5	0,15
85	,,	7,0	0,14	,,	10,5	0,21
80	,,	7,0	0,14	,,	12,0	0,24
70	,,	9,5	0,19	,,	21,0	0,42
60	,,	10,0	0,20	,,	29,0	0,58
50	,,	10,5	0,21	,,	34,0	0,68
40	,,	12,0	0,24	,,	44,0	0,88
30	,,	12,0	0,24	,,	48,0	0,96
20	,,	12,0	0,24	,,	55,0	1,10
10	,,	13,0	0,26	,,	68,0	1,36
5	,,	13,0	0,26	—	—	—
0	,,	32,0	0,64	10 *kg*	35,0	2,55

TABLICA 3: **Mieszaniny heksogenu z trotylem**

Melanges: Hexogène—Tolite

100	2 *kg*	7,0	0,14	2 *kg*	11,0	0,22
90	,,	7,0	0,14	,,	8,0	0,16
80	,,	8,5	0,17	,,	10,5	0,21
70	,,	8,0	0,16	,,	21,0	0,42
60	,,	11,0	0,22	5 *kg*	30,0	0,95
50	,,	11,0	0,22	10 *kg*	32,0	2,40
40	,,	11,0	0,22	,,	34,0	2,50
30	,,	11,0	0,22	,,	36,0	2,60
20	,,	17,0	0,34	,,	39,0	2,80
10	,,	26,0	0,52	,,	44,0	3,35
0	10 *kg*	20,0	1,40	,,	55,0	4,10

TABLICA 4.

Mieszaniny pentrytu z tetrylem

Melanges: Penthrite — Tetryl

Skład mieszanin % pentrytu / Melanges: % de pentrite en poids	I Min. praca dająca 10% wybuchów / Travail minimum produisant 10% d'explosions			II Maks. praca dająca 50% wybuchów / Travail maximum produisant 50% d'explosions		
	Ciężar *kg* Poids	Wysokość spadku *cm* Hauteur de chute	Praca *kgm/cm²* Travail	Ciężar *kg* Poids	Wysokość spadku *cm* Hauteur de chute	Praca *kgm/cm²* Travail
100	2 *kg*	5,5	0,11	2 *kg*	10,0	0,20
95	,,	—	—	,,	10,0	0,20
90	,,	5,5	0,11	,,	8,5	0,17
80	,,	6,0	0,12	,,	8,0	0,16
70	,,	6,5	0,13	,,	10,0	0,20
60	,,	6,5	0,13	,,	10,0	0,20
50	,,	8,0	0,16	,,	15,5	0,31
40	,,	9,0	0,18	,,	18,5	0,37
30	,,	9,0	0,18	,,	20,5	0,41
20	,,	10,0	0,20	,,	24,0	0,48
10	,,	11,5	0,23	,,	26,0	0,52
5	,,	15,0	0,30	,,	30,0	0,60
0	,,	28,0	0,56	,,	46,0	0,92

TABLICA 5: **Mieszaniny pentrytu z trotylem**

Melanges: Penthrite—Tolite

100	2 *kg*	5,5	0,11	2 *kg*	10,0	0,20
90	,,	5,5	0,11	,,	7,5	0,15
80	,,	6,0	0,12	,,	11,0	0,22
70	,,	9,0	0,18	,,	21,0	0,42
60	,,	11,0	0,22	,,	40,0	0,80
50	,,	13,0	0,26	,,	51,0	1,02*)
				5 *kg*	30,0	0,95*)
40	,,	13,0	0,26	,,	39,0	1,25
30	,,	17,0	0,34	,,	47,0	1,60
20	,,	22,0	0,44	,,	49,0	1,65
10	,,	29,0	0,58	,,	52,5	1,75
0	10 *kg*	20,0	1,40	10 *kg*	55,0	4,10

TABLICA 6: **Mieszaniny heksogenu z saletrą potasową**

Melanges: Hexogène — Nitrate de potassium

100	2 *kg*	7,0	0,14	2 *kg*	11,0	0,22
95	,,	6,5	0,13	,,	9,5	0,19
90	,,	6,0	0,12	,,	7,0	0,14
80	,,	6,0	0,12	,,	6,5	0,13
70	,,	5,0	0,10	,,	8,0	0,16
60	,,	6,0	0,12	,,	8,5	0,17
50	,,	6,0	0,12	,,	8,5	0,17
40	,,	6,0	0,12	,,	9,0	0,18
30	,,	7,0	0,14	,,	11,0	0,22
20	,,	12,0	0,24	,,	31,0	0,62
10	,,	30,0	0,60			

TABLICA 7: **Mieszaniny heksogenu z chlorkiem potasu**

Melanges: Hexogène — Chlorure de potassium

100	2 *kg*	7,0	0,14	2 *kg*	11,0	0,22
90	,,	5,0	0,10	,,	8,0	0,16
80	,,	5,0	0,10	,,	6,5	0,13
70	,,	5,0	0,10	,,	9,0	0,18
60	,,	6,0	0,12	,,	14,0	0,28
50	,,	6,0	0,12	,,	24,5	0,49
40	,,	10,0	0,20	,,	37,0	0,74

*) Przeciętnie z oznaczenia ciężaru 2 *kg* i 5 *kg* — —0,99 *kgm/cm²*.

mniej wrażliwej, jak np. tetryl, trotyl, kwas pikrynowy w ilości do 10%, to osiąga się zwiększenie czułości heksogenu i pentrytu.

3) Zwiększenie czułości osiąga się również przez dodanie do heksogenu nośnika tlenu takiego jak saletra potasowa w ilości do 60% oraz przez dodanie soli niewybuchowej i nie biorącej udziału w reakcji takiej jak chlorek potasu.

4) Dodanie niewielkich ilości (do 5%) substancji wybuchowej czułej takiej jak heksogen, pentryt do małoczułej jak nitrozwiązki aromatyczne powoduje znaczny wzrost czułości.

Zjawiska opisane pod (2), (3) i (4) mają niewątpliwie jedno i to samo podłoże: wzrost czułości spowodowany jest prawdopodobnie oddziaływaniem mechanicznem kryształów obcej substancji, które to oddziaływanie polega na zwiększeniu tarcia wewnątrz masy.

Korzystam ze sposobności aby wyrazić serdeczne podziękowanie P. Płk. inż. S. Witkowskiemu za umożliwienie wykonania tej pracy.

Literatura.

1. T. Urbański, Przemysł Chemiczny 19
2. Will, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 209, (1906).
3. Muraour, Mém. de l'Artill. Française 12, 559, (1933).
4. C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep, Rec. Trav. Chim. 39, 171, (1920).
5. Sir R. Robertson. J. Chem. Soc. 119, 1 (1921).
6. Will. Ber. 47, 704, (1914).
7. W. E. Garner i C. L. Abernethy. Proc. Roy. Soc. [A], 99, 213, (1921).
8. L. Wöhler i Martin. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 2, 181, (1907); Z. angew. Chem. 24, 2092, (1911).
9. L. Wöhler i Wenzelberg. Z. angew. Chem. 46, 173, (1933).
10. Nobel. według Naouma, Nitroglycerin u. Nitroglycerinspregstoffe, str. 126, (1924).
11. Mowbrey według Naouma. ibid.
12. Beckerhinn według Naouma. ibid.
13. Hess. Mitt. Artil. u. Geniewesen. 1876, 213.
14. Will. Z. Berg-Hütten u. Salinen-Wes. 1905, 26.
15. J. Hackel. Praca nieogłoszona (dysertacja — Warszawa, 1935).
16. Hibbert. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 9, 305, (1914).
17. F. Lenze. Atti VI Congr. intern. 2, 522, (1907).
18. Snitko. Tieorja wzrywczatych wieszczestw. str. 35, Leningrad, (1934).
19. O. Wenzelberg. dysert. Darmstadt 1930. str. 25.
20. L. Wöhler. Ber. 46, 2045, (1913).
21. Cronquist, Berg- u. Hütten. Z. 1894, 221.
22. Gody. Matières explosives, str. 271, (1896).
23. Will. Ber. V Intern. Kongress 2, 421, (1903).
24. Taylor i Weale. Proc. Roy. Soc. [A], 138, 92, (1932).
25. Brunswig. Explosivstoffe, Lipsk 1923 str. 11.
26. Snitko. ibid., str. 37.
27. Jahresber. Chem. Techn. Reichsanstalt, 8, 121, (1929).

RESUME:

Au moyen de la méthode du mouton qui a été antérieurement modifieé par l'auteur en vue de l'augmentation de la précision des essais l'auteur a examiné la sensibilité au choc de quelques mélanges composés de penthrite et d'hexogène avec les différents nitrocomposés aromatiques ainsi qu'un nitrate ou un sel indifférent.

Les essais ont permis d'établir les régularités suivantes:

1) Un mélange de deux substances explosives à sensibilités inégales posséde une sensibilité qui change suivant la composition du mélange de la façon suivante:

a) les mélanges riches en composé plus sensible possédent une sensibilité du même ordre que le composé plus sensible;

b) les mélanges ayant des quantités à peu près égales des deux composés, ou riches en composé moins sensible possédent une sensibilité correspondante à une sensibilité moyenne (entre la sensibilité des deux composants).

Le passage de la sensibilité des mélanges plus sensibles aux mélanges moins sensibles peut être quelquefois très brusque, s'accentuant sur les courbes: *sensibilite—composition* par une discontinuité nette (fig. 3, 5). Parfois cependant il peut être plus doux (fig. 1, 2, 4).

2) En ajoutant à la penthrite ou à l'hexogène une certaine quantité (ne depassant pas 10 p. c.) d'un explosif moins sensible comme le tétryl, la tolite, l'acide picrique — on augmente la sensibilité de la penthrite ou de l'hexogène.

3) On obtient une forte augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc par l'addition des sels tels que NO_3K ou ClK. Dans le cas de la penthrite et de l'hexogène la quantité des sels serait de 5 à 60 p. c.

4) L'addition d'une toute petite quantité (moins de 5 p. c.) d'un explosif très sensible (comme la penthrite, l'hexogène) aux explosifs peu sensibles comme les nitrocomposés aromatiqus provoque une augmentation nette da le sensibilité.

On peut généraliser la cause du fait décrit sous (2), (3) et (4) comme suit: l'augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc pourrait etre attribueé à l'action mécanique des cristaux éxtrangers qui provoquent l'accroissement de la friction au sein de la masse explosive.

O wykrywaniu dwuacetylu w tłuszczach jadalnych

La détermination de la présence du diacétyle dans les graisses comestibles

Mag. Krystyna PRZYBYSZEWSKA-SPORZYŃSKA

Z Działu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku
Państwowego Zakładu Higjeny

Kierownik Działu: Dr. S. KRAUZE

Nadeszło 30 marca 1936

Na rynkach krajowych coraz częściej spotyka się tłuszcze jadalne, fałszowane dodatkiem dwuacetylu.

Dwuacetyl[1]), znany w literaturze chemicznej pod nazwą dwumetyloglioksalu, jest to ciecz zielonkawo-żółta, o cięż. wł. 0,9734 (22°) i temperaturze wrzenia 87,5°—88°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie (1 część dwuacetylu w 4 częściach wody), w alkoholu i chloroformie. Posiada bardzo silny, swoisty

[1]) Beilstein, t. I, str. 1015 (1905).

zapach, w dużem stężeniu bardzo nieprzyjemny, w wielkich zaś rozcieńczeniach, w dawkach nieprzekraczających kilku *mg* zapach ten jest miły, charakterystyczny dla masła. Stąd pochodzi najczęściej spotykana nazwa handlowa niemiecka: *Butteraroma*. Dzięki tej własności używa się często dwuacetylu w przemyśle spożywczym, szczególnie margarynowym.

Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych z dnia 21. 7. 30. (Dz. U. R. P. Nr. 53, poz. 453) zabrania dodawania do tłuszczów roślinnych, zwierzęcych, zestalonych i mieszanych, jakichkolwiek środków zapachowych. W Niemczech dopuszczalny jest dodatek tych substancyj do tak zwanych tłuszczów sztucznych (*Kunstspeisefette*).

W ostatnich latach zajęto się kwestją badania rozmaitych produktów spożywczych na obecność dwuacetylu. Jako pierwszych badaczy w tej dziedzinie wymienić należy: Testoni i Ciusa[2]), Vizerna i Guillota[3]), Schmalfussa[4]) i Barthmayera[5]).

Obecność dwuacetylu stwierdzono w następujących produktach[6]): w maśle, miodzie, tytoniu, moczu, przy procesach palenia (w palonej kawie), lub przy silnem ogrzewaniu węglowodanów. Fizjologowie uważają go za produkt bakteryjnej przemiany materji. Hoduje się specjalne szczepy bakteryj[7]), które wytwarzają przedewszystkiem bardzo duże ilości butylenoglikolu i metyloacetylokarbinolu; utlenianie się następne tych produktów do dwuacetylu następuje bardzo powoli, tak, że dwuacetyl w poszczególnych produktach znajduje się w nieznacznych ilościach. Np. w świeżem maśle według Schmalfussa (l. c.) ilość dwuacetylu w 1 *kg* masła waha się w granicach od 0,0002 *g* w październiku do 0,0006 *g* w maju.

Ze wszystkich znanych i wypróbowanych metod wykrywania dwuacetylu, najdokładniejszą i najprostszą w użyciu okazała się metoda przeprowadzania dwuacetylu działaniem hydroksylaminy w dwumetyloglioksym, który z solami niklu tworzy czerwony osad (reakcja Czugajewa[8]).

Reakcja przebiega według następującego równania:

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ \cdot \\ CH_3-CO \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2OH \\ \\ NH_2OH \end{matrix} =$$

dwuacetyl hydroksylamina

$$= \begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ \cdot \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} + 2\,H_2O$$

dwumetyloglioksym

$$2\begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ \cdot \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} + NiCl_2 + 2\,NH_3 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C=N-O\diagdown \\ \cdot \qquad\qquad Ni. \\ CH_3-C=N-O\diagup \end{matrix} \begin{matrix} CH_3-C=N-OH \\ \cdot \\ CH_3-C=N-OH \end{matrix} +$$

dwumetyloglioksym niklu

$$+ 2\,NH_4Cl$$

Jest to reakcja nadzwyczaj czuła. Wykonanie całego szeregu prób dało mi możność stwierdzenia, że czułość reakcji jest tak znaczna, że pozwala na wykrycie 0,025 *mg* dwuacetylu.

Przy wykonywaniu reakcji dla tak małych ilości dwuacetylu należy roztwór zawierający utworzoną sól dwumetyloglioksymu niklu wykłócać z chloroformem. Dwumetyloglioksym niklu przechodzi ilościowo do roztworu chloroformowego. Po odparowaniu chloroformu pozostaje na parowniczce czerwona plama soli niklu, wolna od wszelkich zanieczyszczeń. Wielkość jej i intensywność zależy jedynie od ilości dwuacetylu w badanym roztworze. Metodę tę zastosowali w swej pracy Mohler i Herzfeld[9]), którzy po przygotowaniu całego szeregu rozcieńczeń badanego roztworu dwuacetylu dochodzili do granicy czułości reakcji. Przyjmując tę granicę za 0,03 *mg*, oraz mnożąc tę ilość przez dane rozcieńczenie, otrzymywali ilość dwuacetylu, znajdującą się w badanym roztworze. Praca ich wymaga całego szeregu kolejnych oznaczeń dla przeprowadzenia jednej analizy nieznanego roztworu dwuacetylu.

Korzystając z wielu wskazówek, znajdujących się w pracy Mohlera i Herzfelda, zastosowałam pewną modyfikację, polegającą na porównywaniu wielkości i intensywności powstałej plamy dwumetyloglioksymu niklu ze skalą, przygotowaną zapomocą znanych ilości dwuacetylu.

Badanie tłuszczu na zawartość dwuacetylu przeprowadzałam w sposób następujący:

50 do 250 *g* (w zależności od przypuszczalnej zawartości dwuacetylu) niestopionego tłuszczu wprowadza się do kolby destylacyjnej, połączonej z długą chłodnicą, zalewa alkoholem 96° w ilości 1/10 (objętościowo)

---

[2]) Ann. fals. **25**, 459 (1932).

[3]) Ann. chim. and chim. appl. **21**, 147 (1931) i Chem. Zentr. 1931, II, 511.

[4]) Biochem. Z. **216**, 330, (1929).

[5]) Z. Untersuch. Lebensm. **63**, 283 (1932) Chem. Zentr. 1932, II, 142.

[6]) Häffner, Z. Untersuch. Lebensm. **70**, 117 (1935).

[7]) Ann. fals. **28**, 278 (1935).

[8]) Z. anorg. Chem. **46**, 144 (1905) i B. **38**, 2520 (1905).

[9]) Mitt. Lebensm. Hyg. **26**, 34 (1935).

użytego do badania tłuszczu. Destylację przeprowadza się, ogrzewając w łaźni glicerynowej, której temperaturę doprowadza się do 130°, przyczem odbieralnik oziębia się lodowatą wodą, aby uniknąć strat bardzo lotnego dwuacetylu. Należy zwrócić uwagę na to, aby powierzchnia stopionego tłuszczu nie wystawała ponad powierzchnię gliceryny w łaźni, a następnie na temperaturę, w której odbywa się destylacja. Po przeprowadzeniu licznych badań zaobserwowałam, że wtedy, gdy termometr w kolbie destylacyjnej wskazuje 80° i alkohol zaczyna destylować, należy łaźnię silniej podgrzewać, a szyjkę kolby destylacyjnej okryć ścierką lub azbestem, gdyż w tej temperaturze dwuacetyl nie przechodzi do destylatu ilościowo. Dla uniknięcia strat Mohler i Herzfeld (l. c.) proponują nawet powtórną destylację z nową porcją alkoholu. Gdy w odbieralniku zbierze się ilość alkoholu równa tej, którą dodano do tłuszczu, należy destylację przerwać, a całą ilość destylatu przelać do rozdzielacza. Następnie dodaje się podwójną ilość wody i wyciąga trzykrotnie chloroformem (każdorazowo po 3 *cm*³). Do wyciągu chloroformowego dodaje się kolejno 0,5 *cm*³ 10%-owego wodnego roztworu chlorowodorku hydroksylaminy, 0,6 *cm*³ 1 *n* ługu sodowego, wstrząsa przez 2 minuty, a następnie dodaje 0,5 *cm*³ 1%-owego roztworu siarczanu niklu i 0,2 *cm*³ 1 *n* kwasu octowego. Po silnem wykłóceniu pozostawia się roztwór w rozdzielaczu. Po całkowitem rozdzieleniu się warstw, co trwa około godziny, zlewa się warstwę chloroformową przez mały sączek do parowniczki, przemywa sączek 1 *cm*³ chloroformu i po złączeniu przesączy odparowuje do sucha na łaźni wodnej.

Czerwona plama dwumetylglioksymu niklu wskazuje na obecność dwuacetylu.

Badając masło, lub margarynę na obecność dwuacetylu, należy zwrócić uwagę na możliwość utlenienia się metyloacetylokarbinolu na dwuacetyl

$$\begin{matrix} H_3C.CO \\ \cdot \\ H_3C{\cdot}CHOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{\cdot}CO \\ \bullet \\ CH_3.CO \end{matrix}$$

Metyloacetylokarbinol powstaje jako produkt naturalnej fermentacji przy kwaśnieniu mleka lub śmietany. Ponieważ przy fabrykacji margaryny dodaje się często mleka kwaśnego, metyloacetylokarbinol może się znajdować w niewielkiej ilości i w margarynach. W celu uniknięcia zarzutów, że przy ogrzewaniu mogło nastąpić wspomniane utlenienie, przepuszczałam przy destylacji, w myśl wskazówek Schmalfussa, (l.c.), silny strumień dwutlenku węgla.

Porównując wielkość i intensywność czerwonej plamy dwumetylglioksymu niklu ze skalą porównawczą, określa się ilość miligramów dwuacetylu w badanym produkcie, następnie wynik przelicza na 1 *kg* produktu.

Dla otrzymania skali porównawczej odważa się 5 razy po 100 *g* tłuszczu, wolnego od dwuacetylu (najlepiej czystego tłuszczu kokosowego), potem miesza się każdą próbę z 10 *cm*³ alkoholu 96% oraz z 1 *cm*³ wodnego roztworu dwuacetylu, która to ilość roztworu zawierać ma:

w	I	próbie	1 *mg*	dwuacetylu
„	II	„	0,75	„
„	III	„	0,5	„
„	IV	„	0,25	„
„	V	„	0,12	„

W powyższych mieszaninach określałam dwuacetyl w sposób podany wyżej.

Stosując się ściśle do opisanych wyżej warunków przy przeprowadzaniu doświadczenia, należy przedewszystkiem zwrócić uwagę na to, aby użyte ilości chloroformu były zawsze jednakowe i aby chloroform był poddawany powolnemu odparowywaniu w parowniczkach o jednakowej średnicy, tak, aby plamy czerwone były równomiernie odparowane na dnie parowniczki. Skala taka, przechowywana w suchem i czystem miejscu, zdala od światła, nie ulega zmianie przez dłuższy okres czasu.

Próba, oznaczona Nr. V załączonej skali porównawczej, daje bardzo małą, jednak wyraźną czerwonawą plamkę. Tak przygotowana skala pozwala nam zatem na określanie 0,12 *mg* dwuacetylu.

Przystępując do badania jakiegoś nieznanego tłuszczu, należy zatem, na podstawie jego cech zewnętrznych (zapachu), użyć do badania takiej jego ilości, aby zawartość dwuacetylu wahała się w granicach skali (do 1 *mg*). Przy pewnej wprawie nie jest to trudne, tembardziej, że tłuszcze—nawet bardzo silnie perfumowane — nie zawierają więcej niż 15 *mg* dwuacetylu w 1 *kg* produktu.

Należy zaznaczyć, że metoda opracowana przez B. van Niela[10]), a uzupełniona następnie przez Schmalfussa i Rethorna[11]), pozwala na wagowe określenie zawartości dwuacetylu w ilościach nie mniejszych jednak, niż 0,05 *g*.

Tłuszcze jadalne rynku warszawskiego poddałam systematycznym badaniom na obecność dwuacetylu.

---

[10]) Biochem. Z. **187**, 472, (1927).
[11]) Z. Untersuch. Lebensm. **70**, 233, (1935).

TABLICA 1.

Nr. próby	Nazwa produktu	Rodzj tłuszczu	Zapach	Zawartość dwuacetylu w mg/kg
1	Axa	margaryna	dość przyjemny świeżego masła	4
2	Rekord	"	bardzo silny	10—14
3	Damara	"	słaby, dość przyjemny	4
4	Menora	"	silny	7
5	Standart-Amada	"	dość przyjemny	4
6	Triumf	"	bardzo silny	10
7	bez firmy	"	silny	6
8	bez firmy	"	silny	8
9	bez firmy	t. zw. tłuszcz piekarski	po stopieniu bardzo silny	8
10	Ogus	100% tłuszcz kokosowy	bez zapachu	0
11	Ceres	" "	" "	0
22	bez firmy	" "	" "	0

Otrzymane wyniki zebrane są w tablicy 1.

Badając masła na obecność dwuacetylu, przekonałam się, że produkt otrzymany ze śmietany, poddanej normalnej fermentacji kwasowej, zawiera bardzo małe ilości dwuacetylu (od 0,2 *mg* do 1 *mg* dwuacetylu na 1 *kg* masła), natomiast masła, przygotowane zapomocą specjalnego zakwasu, zawierającego bakterje, wytwarzające bardzo duże ilości metyloacetylokarbinolu, wykazały obecność dwuacetylu w ilości 5—8 *mg* na 1 *kg* masła. Masło o tak dużej zawartości dwuacetylu (8 *mg*) nie jest jednak produktem

TABLICA 2.

Nr. próby	NAZWA FIRMY	ZAPACH	Użyta ilość masła w gramach	Znaleziona ilość mg dwuacetylu	Ilość dwuacetylu w 1 kg masła	UWAGI
1	Masło Luksusowe Ml. „Drobin"	swoisty, przyjemny	250	0,2	0,8	
1	„Lubraniec"	swoisty, przyjemny	250	0		
3	„Dla Znawców"	swoisty	250	0		
4	„Lubienica"	swoisty	250	0		
5	masło normalne	swoisty	250	0		Przygotowane przez fermę Służew P. Z. H.
6	masło normalne	swoisty	500	0,2	0,4	
7	masło specjalne	bardzo silny swoisty	100	0,75	7,5	Masła przygotowane przez Inst. Przemysłu Ferment. i Bakt. Rolnej zapomocą specjalnego szczepu bakt. wytwarzającego dużą ilość metyloacetylokarbinolu.
8	masło specjalne	trochę zjełczały	200	0		Jak Nr. 7, badane po 2 tygodniach.
9	masło specjalne	trochę zjełczały	500	0		(jak wyżej)
10	masło specjalne	swoisty, przyjemny	250	1,25	5,0	Masło wyrabiane zapomocą specjalnego szczepu bakteryj.
11	bez firmy	bardzo silny	125	1,00	8,0	Masła sprzedawane z napisem „masło z zapachem".
12	bez firmy	bardzo silny	120	0,75	6,0	(jak wyżej)
13	„Ciechanów"	dość silny	100	0,75	7,5	

normalnym, posiada bowiem ostry, specyficzny zapach.

Większe zatem od 8 *mg* ilości dwuacetylu w maśle należy uważać za sztuczny dodatek wolnego dwuacetylu, sprzedawanego jako roztwór w oleju.

Wyniki badania maseł zebrane są w tablicy 2.

Porównując wyniki badań, dochodzimy do wniosku, że ilości dwuacetylu, znalezione w margarynach (4—14 *mg/kg*) nie mogą być w żadnym wypadku wytłómaczone dodatkiem specjalnie zakwaszonego mleka. Rozporządzenie Min. Spr. Wewn. z dnia 21. VII. 30. (Dz. U. R. P. Nr. 53, poz. 453) dozwala bowiem na dodatek 4% tłuszczu z masła do margaryn, zawartość więc dwuacetylu w 1 *kg* margaryny mogłaby wynosić conajwyżej 0,2—0,3 *mg*. Stwierdzenie zatem tak znacznych ilości dwuacetylu w badanych próbkach margaryn wskazuje niezbicie na dodatek niedozwolonego wolnego dwuacetylu przy fabrykacji tłuszczów jadalnych.

RÉSUMÉ

L'auteur présente une méthode simplifiée de détermination quantitative du diacétyle dans les matières grasses, basée sur la réaction de Czugajew et les travaux de Mohler et Herzfeld (*Mitt. Lebensm. Hyg.* *26*, 34 (1935)). La méthode consiste à comparer la tache laissée par le sel de diméthylglyoxime de nickel avec un étalon préparé de la manière suivante: à une graisse qui ne renferme pas de diacétyle (graisse de coco) on en ajoute des quantités déterminées (0 — 1 *mg*); après avoir distillé avec de l'alcool, on exécute la réaction de Czugajew. A l'aide de cette méthode on peut déceler 0,12 *mg* de diacétyle.

Les quantités de diacétyle trouvées dans les graisses comestibles sont de 4 — 14 *mg/kg* (Tableau 1) dans le beurre ordinaire de 0 — 1 *mg/kg*, dans les beurres préparés avec de la crème préalablement fermentée (à l'aide de microbes dont l'effet est de produire de grandes quantités de méthyl-acétyl-carbinol) — jusqu'à 8 *mg/kg* (Tableau 2).

En examinant les graisses comestibles et les beurres en vente à Varsovie, l'auteur arrive à la conclusion que la quantité de diacétyle contenu dans le beurre normal ne doit pas dépasser 8 *mg/kg* et dans les graisses comestibles 0,2 — 0,3 *mg/kg*. Les grandes quantités de diacétyle qu'on trouve parfois dans les graisses comestibles (4 — 14 *mg/kg*) prouvent que le produit a été falsifié avec du diacétyle libre, ce qui est interdit par l'ordonnance du Ministre de l'Intérieur. (Dz. U. R. P. Nr. 53, p. 453).

Institut d'Hygiène d'Etat.
Laboratoire des recherches des matières alimentaires.

Szybkość rdzewienia różnych gatunków żelaza i stali w wodzie zawierającej tlen

La vitesse de formation de la rouille sur diverses sortes de fer et d acier dans l'eau contenant de l'oxygène

Dr. Walter BECK i mgr. Edward MALEC

Zakład Chemji Fizycznej Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego

Nadeszło 14 lutego 1936

Wstęp.

Do badań szybkości rdzewienia żelaza pod działaniem atmosfery, Kröhnke[1]) stosował metodę objętościową, polegającą na mierzeniu zmiany ciśnienia tlenu, zużywanego na korozję.

K. Arndt[2]) posługiwał się tą metodą, porównując szybkość rdzewienia różnych gatunków żelaza. W nowszych czasach Benghough[3]) wykazał, że można stosować tę metodę także wówczas, gdy metal jest zanurzony w cieczy. W ostatnich czasach zaczęto stosować zwłaszcza w Ameryce, nieco inną metodę, polegającą na oznaczaniu zmiany stężenia tlenu, rozpuszczonego w cieczy, podczas korozji badanego metalu. Jest to metoda miareczkowa oznaczania rozpuszczonego tlenu, podana przez Winklera, którą stosował Speller[4]), Forest[5]) i współpracownicy. Porównanie obu metod prowadzi do wniosku, że tlen zużywa się nietylko na sam proces rdzewienia żelaza, lecz także na utlenianie związków żelazawych w żelazowe. Zaleta metody miareczkowej jest ta, że wydzielający się w małych ilościach wodór, powstający przez działanie wody na żelazo, nie wpływa na pomiary. Stąd wynika, że można stosować tę metodę nawet do roztworów słabo kwaś-

[1]) O. Kröhnke i W. Beck: *Korrosion.*

[2]) K. Arndt: *Feststellungen und Untersuchungen der Rost-Gefahr bei schweisseisernen, flusseisernen und harten flusseisernen Rohren sowie bei gusseisernen Rohren.* Bericht erstattet dem Deutschen Gussröhren-Syndikat, A.-G. in Cöln, von Professor Dr.-Ing. Alwin Nachtweh in Hannower und Professor Dr. phil. Kurt Arndt in Charlottenburg, 1911.

[3]) G. D. Benghough: Proc. Roy. Soc. Edinburg. **116**, 425 (1927).

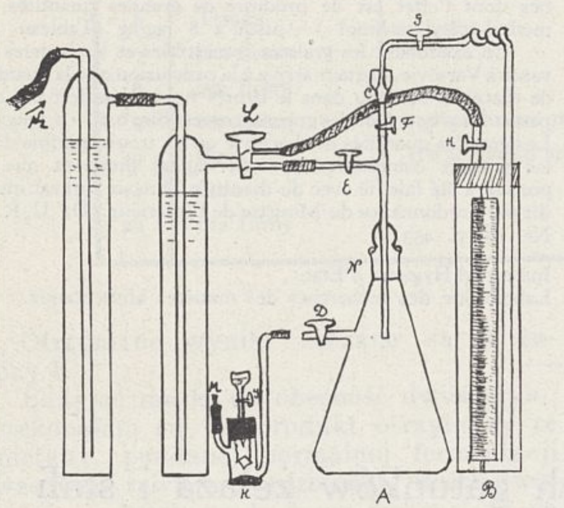
[4]) F. N. Speller: J. Ind. Eng. Chem. **15**, 434 1923).

[5]) H. O. Forrest: Eng. Chem. **22**, 1197 (1930).

nych. Do celów technicznych dogodniejszą jest jednak metoda objętościowa, gdyż oznaczania miareczkowe tlenu, rozpuszczonego w cieczy, są dość uciążliwe.

Opis metody.

Praca, którą wykonaliśmy w Zakładzie Chemji Fizycznej Uniwersytetu J. P. w Warszawie, miała na celu porównanie szybkości rdzewienia różnych gatunków żelaza i stali w przyrządzie, przedstawionym na rycinie 1.



Rycina 1

Zasada przyrządu polega na metodzie miareczkowej. Do szklanego cylindra B, napełnionego wodą, nasyconą powietrzem, wstawia się odcinek rury, wypełnionej wewnątrz woskiem i oczyszczonej papierem szmerglowym. Zewnętrzna powierzchnia rury była dokładnie wymierzona. Cylinder B zamyka się szczelnie korkiem gumowym, przez który przechodzą dwie rurki szklane z kranami, zapomocą których można połączyć cylinder z właściwym przyrządem. Kran G połączony jest z cylindrem B zapomocą wężownicy, która czyni to połączenie bardziej elastycznem. co ułatwia dopasowanie szlifu lejka C. Przed wlaniem wody do cylindra oznaczamy w niej ilość rozpuszczonego tlenu. Po upływie pewnego czasu analizujemy wodę z cylindra, w którym odbywała się korozja danej próbki żelaza.

Analizy tlenu, rozpuszczonego w wodzie, wykonywaliśmy metodą Winklera. Metoda ta polega na tem, że określoną objętość wody w naczyniu, zamkniętem od dostępu powietrza, zadaje się wodorotlenkiem manganawym, który utlenia się do kwasu manganawego kosztem rozpuszczonego tlenu. Ilość zużytego tlenu oznacza się jodometrycznie przez zadanie kwasu manganawego jodkiem potasu i kwasem solnym; wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodu. Zachodzą tu następujące reakcje:

$$2\,Mn(OH)_2+O_2=2H_2MnO_3;$$

$$H_2MnO_3+4HCl=MnCl_2+Cl_2+3H_2O;$$

$$2KJ+Cl_2=2KCl+J_2.$$

1000 cm^3 1/10 n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 16 : 20= =0,8 g tlenu czyli 560,5 cm^3 w warunkach normalnych. Z różnicy ilości początkowej i końcowej tlenu, rozpuszczonego w danej objętości wody, określamy szybkość korozji żelaza. Wartość otrzymaną przeliczamy na 1 cm^2 powierzchni żelaza i z szeregu pomiarów wykreślamy krzywą, która wskazuje szybkość korozji danego gatunku żelaza.

Wykonywanie analiz.

W kolbie A, zaopatrzonej w szlif N, wytwarzamy najpierw próżnię, potem łączymy kolbę A zapomocą kranu D z przyrządem K i usuwamy resztę powietrza z kolby zapomocą azotu, który przepuszczamy z bomby przez płóczki z podsiarczynem sodu i pyrogalolem i przez dwudrożny kran L. Gdy azot wypełni kolbę, wtedy łączymy ją z przyrządem K, który służy do stwierdzenia, czy w kolbie znajduje się jeszcze powietrze. Azot uchodzi przez wentyl Bunsena M. Wewnątrz przyrządu zawieszony jest skrawek bibuły, zwilżony roztworem $MnCl_2$, a przez korek gumowy przechodzi mały lejek, zawierający rozcieńczony ług potasowy. Lejek ten jest zakończony kapilarką, napełnioną stale ługiem, który spływa kroplami po otwarciu kranu I. Jeżeli po wlaniu paru kropel ługu nie powstanie na bibule brunatne zabarwienie (utworzone przez utlenienie wodorotlenku manganawego), dowodzi to, że niema już tlenu w przyrządzie. Po usunięciu powietrza przekręcamy dwudrożny kran L tak, aby azot wchodził do cylindra B, wypierając wodę przez rurkę ze spiralką do kolby A. Po wyparciu 250 cm^3 wody z cylindra B do kolby A, zamykamy krany E i F oraz G i H i odłączamy cylinder, wyjmując rurkę ze szlifem C oraz zdejmując rurkę kauczukową przy kranie H. Wykonywamy analizę, dodając do wody najpierw ługu potasowego, zawierającego jodek potasu, potem zaś chlorku manganawego i kwasu solnego. Po wydzieleniu się jodu otwieramy kolbę, przepłókujemy lejek i miareczkujemy jod. Do cylindra wlewamy świeżą wodę i postępujemy w ten sam sposób, jak poprzednio opisaliśmy. W ten sposób możemy rozciągnąć badania korozji danego gatunku żelaza na dłuższy okres czasu.

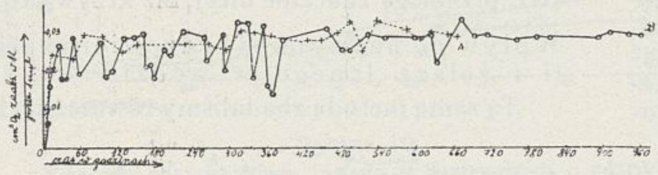
Wyniki badań.

Na wykresie 1 podaliśmy szybkości rdzewienia rur stalowych w zetknięciu z wodą. Krzywa przerywana OA wskazuje szybkości rdzewienia rury stalowej, która znajdowała się naprzemian 12 godzin w wodzie i 12 godzin w powietrzu. Należy nadmienić, że rdzewienie w powietrzu odbywa się szybciej niż w wodzie, gdyż tlen działa w tym przypadku bezpośrednio na wilgotną powierzchnię stali, podczas rdzewienia w wodzie zaś tlen musi dyfundować przez dość znaczną warstwę wody. Na wykresie (rycina 2) podane są tylko szybkości rdzewienia w wodzie, oznaczone zapomocą wyżej opisanej metody. Przebieg krzywej OA wskazuje, że szybkość rdzewienia badanej rury stalowej w wodzie pozostaje stała, pomimo ciągłego narastania warstwy rdzy na powierzchni rury. Dowodzi to, że warstwa ta nie stanowi powłoki ochronnej na powierzchni metalu lecz jest łatwo przepuszczalna dla tlenu.

Krzywa ciągła OB (rycina 2) podaje szybkości rdzewienia rury stalowej o tym samym składzie chemicznym, która stale znajdowała się w wodzie. Charakterystyczne są perjodyczne zmiany szybkości rdzewienia, które występują również podczas rdzewienia żelaza lanego. W ogólności jednak należy stwierdzić, że średnia szybkości rdzewienia stali pozostaje stała w ciągu bardzo długiego okresu (960 godzin).

Na następnym wykresie (rycina 3) podano całkowite ilości pochłoniętego tlenu. Krzywa OB' dotyczy rury stalowej, która się ciągle znajdowała w wodzie, krzywa OA' rury stalowej, która naprzemian znajdowała się 12 *godz* w wodzie i 12 *godz* w powietrzu. Z porównania tych dwóch krzywych wynika, że rura stalowa, która znajdowała się naprzemian w zetknięcu z wodą i z powietrzem, utlenia się wolniej niż rura, która stale znajduje się w zetknięciu z wodą.

Wykresy na rycinach 4 i 5 podają szybkości rdzewienia, względnie całkowite ilości tlenu, zużytego na rdzewienie blachy z żelaza kutego w tych samych warunkach, które podaliśmy poprzednio. A więc krzywa przerywana OD na rycinie 4 wskazuje przebieg szybkości rdzewienia żelaza kutego w wodzie w tym przypadku, kiedy blacha znajdowała się naprzemian w wodzie i w powietrzu po 12 godzin. Widzimy, że szybkość rdzewienia blachy, początkowo bardzo znaczna po 360 godzinach spada nagle do 1/3 maksymalnej wartości. Możemy więc stwierdzić, że podczas rdzewienia blachy z kutego żelaza w powietrzu powstaje spoista warstwa rdzy, dość

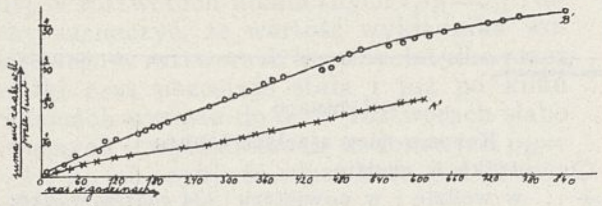


Rycina 2.

Korozja rury stalowej.

O ... tylko w wodzie

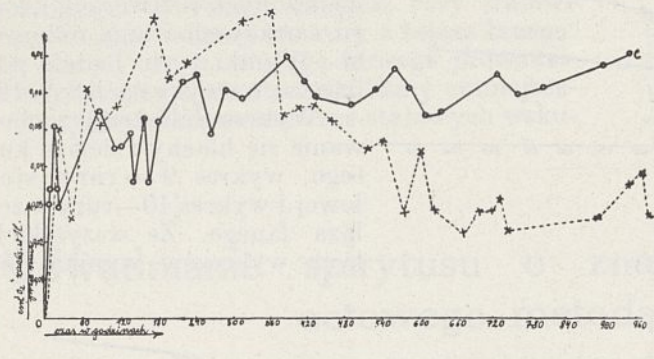
+ ... w wodzie i w powietrzu (po 360 *godz*).



Rycina 3.

O ... tylko w wodzie.

+ ... w wodzie i w powietrzu.

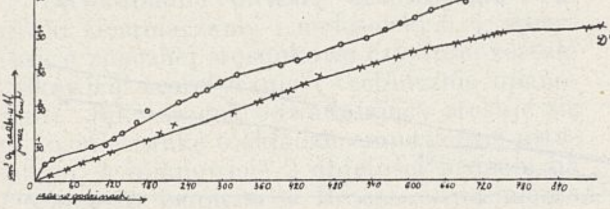


Rycina 4.

Korozja blachy żelaznej.

O ... tylko w wodzie.

+ ... w wodzie i w powietrzu (429 *godz* w wodzie, 520 *godz* w powietrzu).



Rycina 5.

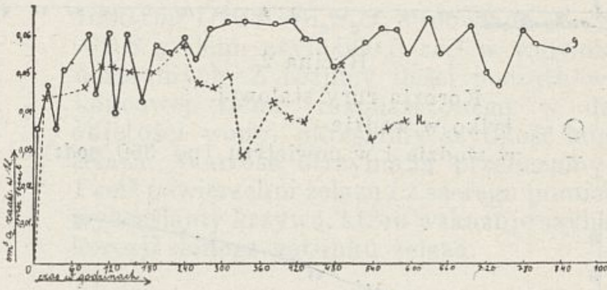
O ... tylko w wodzie.

+ ... w wodzie i w powietrzu.

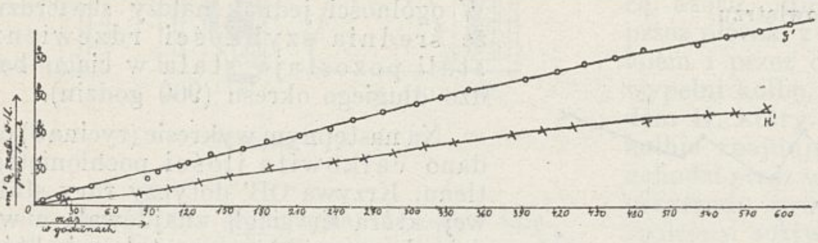
silnie przylegająca do powierzchni metalu i przeszkadzająca dalszemu procesowi rdzewienia.

Natomiast przebieg krzywej ciągłej OC na tym samym wykresie dowodzi, że blacha kutego żelaza, pozostająca w ciągłym zetknięciu z wodą, rdzewieje w coraz szybszem tempie i jest w ogólności mniej odporna na działanie wody niż stal. Podobny wniosek możemy wyciągnąć z wykresu na rycinie 5, który podaje całkowite ilości tlenu, zużytego na rdzewienie badanej blachy. Krzywa OC', ilustrująca zachowanie się żelaza w ciągłem zetknięciu z wodą, przebiega znacznie wyżej, niż krzywa OD', ilustrująca zachowanie się tego samego żelaza podczas rdzewienia naprzemian: to w wodzie, to w powietrzu.

Wykresy na rycinach 6 i 7 podają nam zachowanie się rury z żelaza lanego podczas rdzewienia. Krzywa OH na wykresie 6 wskazuje nam, jak się zachowuje żelazo, pozostające naprzemian w zetknięciu z wodą i zpowietrzem. Krzywa zaś OG na tym samym wykresie ilustruje zachowanie się żelaza lanego, znajdującego się w ciągłem zetknięciu z wodą. Krzywe OH' i OG' na wykresie 7 ilustrują zachowanie się rury z żelaza lanego w tych samych warunkach. Łatwo zauważyć, że rura z żelaza lanego rdzewieje znacznie silniej niż rura stalowa. Już prosta obserwacja wykazuje, że żelazo lane rdzewieje równomiernie na całej powierzchni w przeciwieństwie do stali, która rdzewieje tylko w pewnych miejscach. Przebieg krzywej OG wskazuje, że szybkość rdzewienia nie zmniejsza się nawet po upływie dłuższego czasu. Polega to na tem, że rdza, powstająca na powierzchni żelaza lanego, nie chroni go od dalszego rdzewienia. Jeżeli jednak rura z lanego żelaza znajduje się naprzemian 12 godzin w wodzie i 12 godzin w powietrzu, wówczas już po 360 godzinach szybkość rdzewienia znacznie spada; dowodzi to, że tlen powietrza, działając na żelazo, tworzy warstwę spoistą rdzy, chroniącą je częściowo od dalszego rdzewienia. Tem można też objaśnić, że krzywa OH' przebiega znacznie niżej, niż krzywa OG'



Rycina 6.
Korozja rury z żelaza lanego.
○ ... tylko w wodzie
+ ... w wodzie i w powietrzu (234 *godz* w wodzie, 352 *godz* w powietrzu).

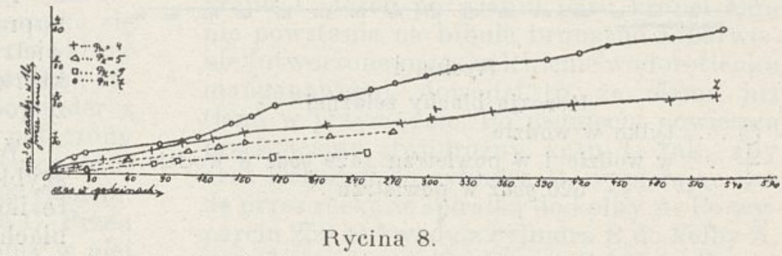


Rycina 7.
○ ... tylko w wodzie.
+ ... w wodzie i w powietrzu

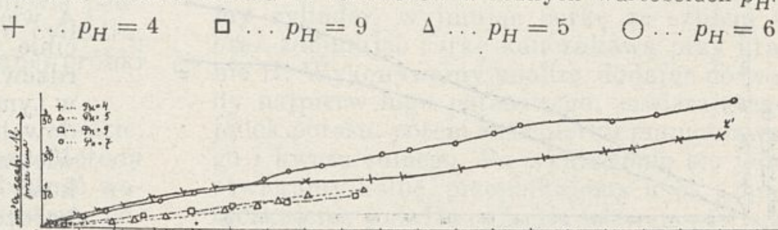
Wpływ p_H na szybkość rdzewienia stali i żelaza lanego w wodzie.

Tą samą metodą zbadaliśmy również szybkości rdzewienia różnych gatunków żelaza w bardzo rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego i ługu sodowego. Wyniki tych badań podane są na wykresach 8, 9, 10.

Wykres 8 ilustruje zachowanie się blachy z żelaza kutego, wykres 9 — rury stalowej i wykres 10 — rury z żelaza lanego. Ze wszystkich tych wykresów wynika, że

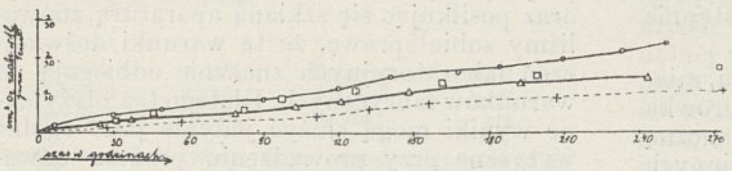


Rycina 8.
Blacha żelazna. Działanie roztworów w różnych wartościach p_H.
+ ... $p_H = 4$ □ ... $p_H = 9$ Δ ... $p_H = 5$ ○ ... $p_H = 6$



Rycina 9.
Rura stalowa. Działanie roztworów o różnych wartościach p_H.

korozja wszystkich trzech badanych gatunków żelaza odbywa się najszybciej w roztworze obojętnym o wykładniku wodorowym $p_H=7$,



Rycina 10.
Korozja rury z żelaza lanego w roztworach o różnych wartościach p_H.
□ ... $p_H = 4$ △ ... $p_H = 5$ + ... $p_H = 9$ 0 ... $p_H = 7$.

słabiej w roztworach kwaśnych o wykładnikach wodorowych $p_H=4$ i $p_H=5$, a najsłabiej w roztworach alkalicznych ($p_H=9$). Należy zaznaczyć, że wartość wykładnika wodorowego w roztworach kwaśnych tylko przez krótki czas pozostaje stała i już po kilku godzinach wzrasta do 6. W roztworach słabo kwaśnych o wykładnikach wodorowych $p_H=$ $=4$ i $p_H=5$ szybkość rdzewienia jest prawie jednakowa.

Zakończenie.

Reasumując, można opisać wyniki, jak następuje: w wodzie do picia rury stalowe rdzewieją powolniej, niż rury z żelaza lanego. W okresie czasu, w ciągu którego prowadziliśmy pomiary, nie stwierdziliśmy zmniejszenia szybkości rdzewienia rur stalowych wskutek powstawania rdzy na ich powierzchni (należy tu zaznaczyć, że wszystkie doświadczenia robiliśmy z rurami o powierzchni gładko wyszmerglowanej). To samo dotyczy żelaza lanego i blachy z żelaza kutego, pozostających stale w wodzie. Doświadczenia, przeprowadzone w roztworach o różnych wartościach wykładników wodorowych, wykazały, że szybkość rdzewienia jest największa w roztworze obojętnym, a najmniejsza w roztworze alkalicznym.

Szanownemu Panu Profesorowi Dr. M. Centnerszwerowi składamy serdeczne podziękowania za kierownictwo i pomoc w pracy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Rostgeschwindigkeit von Stahl und verschiedenen Eisenarten in Sauerstoffhaltigem Wasser.

In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt:

1) dass Stahlröhren im Trinkwasser langsamer rosten als gusseiserne Röhren;

2) dass während der Dauer unserer Versuche, welche mit gut abgeschmirgelten Metalloberflächen angestellt wurden, keine Verminderung der Rostgeschwindigkeit infolge der Bedeckung der Oberfläche mit Rost eingetreten ist;

3) dass in Lösungen von verschiedenen p_H die Rostgeschwindigkeit am grössten in ganz neutralen Lösungen ist; sie ist kleiner in sauren und am kleinsten in alkalischen Lösungen.

Physikalisch-chemisches Institut
der Józef Piłsudski Universität. Warszawa.

Odwadnianie spirytusu o znacznej zawartości aldehydu octowego metodą azeotropową

La déhydratation par la méthode azeotropique de l'alcool contenant des quantités sensibles d'aldéhyde acétique.

S. BĄKOWSKI, E. TRESZCZANOWICZ i J. DULOWSKI

Komunikat 103

Dział Spirytusowy Chemicznego Instytutu Badawczego

Nadeszło 22 maja 1936

Odwadnianie metodą azeotropową surówki ziemniaczanej i melasowej t. j. spirytusu o znacznej stosunkowo czystości zostało całkowicie teoretycznie i technicznie opanowane. Jako środek odwadniający stosuje się m. in. mieszankę o składzie empirycznie ustalonym, a mianowicie 2 objętości benzolu na 1 objętość benzyny[1]). Proces odwadniania jest tu połączony z procesem usuwania zawartego w surówkach aldehydu octowego. Mianowicie z górnej części kolumny odwadniającej odbiera się pary przedgonów, stanowiących mieszaninę heteroazeotropu trójskładnikowego z dużą ilością aldehydu octowego. Kondensat tych par przemywa się wodą, przyczem w rozdzielaczu tworzą się dwie warstwy. Aldehyd zostaje usunięty wraz z dolną warstwą, składającą się głównie z rozcieńczonego spirytusu, górna warstwa,

---

[1]) Guinot. Pat. franc. 29112 (1924). Jako benzynę stosuje się frakcję zebraną w granicach wrzenia od 100—101°, lub od 101—102°.

zawierająca czynnik azeotropujący, wraca na kolumnę odwadniającą. Warstwę dolną frakcjonuje się w specjalnej kolumience na t. zw. „lekkie frakcje”, oraz wolny od aldehydów spirytus, który przerabia się następnie na kolumnie wzmacniającej.

Ponieważ niektóre gatunki spirytusu, mianowicie t. zw. poślednie gatunki i surówka drożdżowa, ze względu na bardzo znaczną zawartość w nich aldehydu octowego i innych zanieczyszczeń, nie znajdowały dotychczas zastosowania i stanowiły poniekąd produkt odpadkowy, wyłoniło się zagadnienie przeróbki ich na spirytus odwodniony.

Próby odwadniania i oczyszczania przeprowadzone na skalę fabryczną w aparaturze przeznaczonej do odwadniania surówek o niewielkiej zawartości aldehydów, dały wyniki negatywne. Mianowicie otrzymywany jako produkt spirytus odwodniony nie odpowiadał stawianym mu warunkom, pozatem w samym procesie fabrykacji następowały zakłócenia.

Obecność aldehydu może wpływać na przebieg procesu odwadniania w dwojaki sposób: bezpośrednio i pośrednio. Niskowrzący aldehyd octowy (o temperaturze wrzenia 20,8°) powoduje obniżenie temperatury na górnych półkach kolumny odwadniającej, oraz jako dobry homogenizator, utrudnia rozwarstwianie cieczy w rozdzielaczu lekkich frakcyj. W jeszcze większym stopniu wpływa obecność aldehydu na proces odwadniania pośrednio. Otrzymywany jako produkt spirytus odwodniony nie powinien mianowicie zawierać aldehydu[2]), który tworzy stałe produkty polimeryzacji i uniemożliwia zastosowanie spirytusu jako paliwa do silników spalinowych. Dlatego też aldehyd musi być możliwie całkowicie wyodrębniony i usunięty w toku procesu odwadniania.

Celem niniejszej pracy było zbadanie na skalę laboratoryjną przebiegu odwadniania spirytusu o znacznej zawartości aldehydu. Chodziło mianowicie o ustalenie, czy i w jakim stopniu proces odwadniania azeotropowego może być jednocześnie procesem oczyszczania spirytusu. W tym celu zbadano:

1. Wpływ ilościowego składu mieszanki odwadniającej benzol-benzyna, oraz zawartości aldehydu w spirytusie wyjściowym na przebieg krzywej dystylacji w procesie odwadniania.

2. Zawartość ocetaldehydu w poszczególnych frakcjach, otrzymywanych podczas dystylacji azeotropowej, oraz w spirytusie odwodnionym.

3. Wpływ zawartości aldehydu na rozdział warstw w rozdzielaczu, oraz jaka ilość wody jest conajmniej potrzebna do rozwarstwienia i przemycia poszczególnych frakcyj heteroazeotropów i azeotropów.

Prowadząc proces odwadniania w sposób perjodyczny, z niewielkiemi ilościami cieczy, oraz posiłkując się szklaną aparaturą, zdawaliśmy sobie sprawę, że te warunki doświadczeń laboratoryjnych znacznie odbiegają od warunków fabrycznych. Dlatego też otrzymane wyniki mogą służyć jedynie jako ogólne wytyczne przy prowadzeniu procesu odwadniania na skalę techniczną.

Część doświadczalna.

W celu zbadania wpływu składu mieszaniny odwadniającej benzol-benzyna na przebieg procesu odwadniania, wykonano serję doświadczeń, stosując środki odwadniające o następującym składzie:

TABLICA I.

Nr.	Benzolu % obj.	Benzyny % obj.
1	100	—
2	66,7	33,3
3	50	50
4	—	100

Wykonano ogółem 12 doświadczeń, poddając odwadnianiu spirytus o zawartości aldehydu *ok.* 7 *g/l* i 22 *g/l*, oraz dla porównania przebiegu krzywych dystylacji, spirytus, nie zawierający aldehydu.

Sposób prowadzenia procesu odwadniania. 1000 cm^3 rektyfikatu pierwszego gatunku rozcieńczano wodą dystylowaną do mocy 92° objętościowych[3]), zadawano odpowiednią ilością chemicznie czystego aldehydu octowego. W zanieczyszczonym w ten sposób spirytusie oznaczano dokładnie zawartość aldehydu metodą: kolorymetryczną[4]), jodometryczną[5]), oraz zapomocą chlorowodorku hydroksylaminy[6]).

Jako środków odwadniających używano benzolu i benzyny, które mieszano w odpowiednim stosunku. Benzol posiadał ciężar właściwy $d_{15^0}=0,879$ i granicę wrzenia 78°—80,5°, był więc, praktycznie biorąc, chemicznie czystym benzenem. Skład i własności benzyny używanej do odwadniania zostały opisane w oddzielnej publikacji[7]). Teoretyczną ilość środka, potrzebną do całkowitego odwodnienia spirytusu, obliczano na podstawie składu podanego przez Sidney Younga dla heteroazeotropu: benzen—alkohol—woda, oraz oznaczonego przez jednego z nas

[2]) Zawartość aldehydu nie powinna przekraczać 0,2 *g/l* spirytusu.

[3]) Przeciętna moc spirytusu poddawanego odwadnianiu.

[4]) Wojciechowska-Struszyńska. Przemysł Chemiczny **14**, 222, (1930).

[5]) Lunge-Berl. Chem. Techn. Untersuchungsmethoden III. 870, (1923).

[6]) G. Foth. Handb. Spiritusfabr. 1088 (1929); patrz również Morasco, Ind. Eng. Chem. **18**, 702, (1926).

składu „heteroazeotropu": benzyna—alkohol—woda[7]).

Skład tych azeotropów, wyrażony w procentach objętościowych, jest następujący:

I		II	
Benzen	73,2%	Benzyna	64%
Alkohol	20,3%	Alkohol	31%
Woda	6,5%	Woda	5%

Teoretycznie ilość wody, która winna oddystylować ze 100 cm^3 mieszaniny, zawierającej np. 66,7% benzolu i 33,3% benzyny, można obliczyć w następujący sposób:

I) 73,2 cm^3 benzolu odpowiada 6,5 cm^3 wody
to 66,7 „ „ „ 5,9 „ „

II) 64,0 cm^3 benzyny odpowiada 5 cm^3 wody
33,3 „ „ „ 2,6 „ „

W sumie na 100 cm^3 mieszanki odwadniającej wypada 8,5 cm^3 wody. Ponieważ 1000 cm^3 spirytusu 92° zawiera 96,5 cm^3 wody, przeto do całkowitego odwodnienia tej ilości trzeba użyć 1135 cm^3 mieszanki o podanym wyżej składzie.

Wstępne próby jakościowe wykazały, że w praktyce przy perjodycznym sposobie prowadzenia procesu, należy stosować około 10%-wy nadmiar środka odwadniającego. W przeciwnym wypadku, przy mniejszych ilościach środka odwadniającego, ze względu na nieidealne działanie laborytoryjnej kolumny rektyfikacyjnej, odwodnienie było niezupełne. Objętość cieczy poddawanej dystylacji t. j. sumaryczna ilość spirytusu i mieszanki odwadniającej wyniosła we wszystkich doświadczeniach 2 litry.

Aparatura do odwadniania składała się z kolby pyreksowej 3-litrowej; kolumny 30-o kulkowej z przelewami[7]), chłodnicy i odbieralnika chłodzonego lodem.

Dystylację prowadzono z szybkością 60 kropel na *min*. W trakcie dystylacji odczytywano co pewien czas temperaturę deflegmacji, objętość zebranego dystylatu oraz objętość warstwy dolnej, gdy dystylat składał się z dwóch warstw. Do odczytanych temperatur wprowadzano poprawkę na ciśnienie barometryczne i wystający słupek rtęci. Dystylat zbierano frakcjami po 200 cm^3. Po całkowitem oddystylowaniu trójskładnikowego heteroazeotropu i dwuskładnikowego azeotropu dystylację przerywano, poczem pozostałość w kolbie traktowano jako spirytus odwodniony. Jak się przekonano, dodatni wpływ na dokładne rozfrakcjonowanie ma częste przerywanie dystylacji. Ciecz, znajdująca się na półkach kolumny, spływa wówczas do kolby dystylacyjnej, przez co zostaje w znacznym stopniu wyeliminowany wpływ przestrzeni szkodliwej.

Poszczególne frakcje, otrzymane w toku procesu odwadniania, analizowano w celu oznaczenia w nich zawartości aldehydu. Badaną frakcję w ilości 200 cm^3 zadawano 100 cm^3 wody, wykłócano w ciągu 5 *min*, oddzielano dolną warstwę w rozdzielaczu, powtarzając tę czynność kilkakrotnie. Po każdem przemyciu mierzono objętość górnej, względnie dolnej warstwy. Po dwóch do trzech przemyciach objętość ta nie ulegała dalszej zmianie, co wskazywało na całkowite usunięcie alkoholu z warstwy benzolowo-benzynowej. W otrzymanych z przepłókiwania warstwach dolnych oznaczano zawartość aldehydu zapomocą jednej z wymienionych wyżej metod. Jak się okazało, nawet kilkakrotne przemycie wodą warstwy benzolowo-benzynowej nie pozwalało na ilościowe usunięcie z niej aldehydu. Niewielką ilość, jaka pozostawała w warstwie górnej, obliczano, opierając się na prawie Berthelota—Jungfleischa o podziale trzeciego składnika między dwie fazy. W myśl tego prawa stosunek stężeń składnika w poszczególnych fazach jest w danej temperaturze wielkością stałą.

Oznaczając przez: c_b (g/cm^3) — stężenie aldehydu w warstwie górnej,

przez: c_w (g/cm^3) — stężenie aldehydu w warstwie dolnej,

można napisać, że stosunek: $\frac{c_b}{c_w} = K = \text{const.}$

Ponieważ $c_b = \frac{a_b}{V_b}$ i $c_w = \frac{a_w}{V_w}$,

gdzie a_b (g) oznacza zawartość aldehydu w górnej warstwie,
a_w (g) „ „ „ „ dolnej „ ,
V_b (cm^3) — objętość górnej warstwy,
V_w (cm^3) — „ dolnej „ ,

stąd: $\frac{a_b \cdot V_w}{a_w \cdot V_b} = K.$

Przypuśćmy, że po n-krotnem przemyciu:

$$\frac{a_b \cdot V_w}{a_w \cdot V_b} = K;$$

a po $(n + 1)$ - krotnem przemyciu:

$$\frac{a'_b \cdot V'_w}{a'_w \cdot V'_b} = K, \text{ gdzie}$$

a'_b (g) oznacza ilość aldehydu, jaka pozostała po $(n+1)$-krotnem przemyciu,

a'_w (g) oznacza ilość aldehydu, jaka została wymyta przy $(n + 1)$ - krotnem przemyciu,

V'_b (cm^3) = objętość warstwy górnej

V'_w (cm^3) = objętość dolnej warstwy wodnej po $(n+1)$-krotnem przemyciu.

Wówczas:

$$\frac{a'_b \cdot V'_w}{a'_w \cdot V'_b} = K = \frac{a_b \cdot V_w}{a_w \cdot V_b}$$

Ponieważ $a_b = a'_b + a'_w$ oraz $V'_b = V_b$ (gdyż po kilkakrotnem przemyciu i usunięciu alkoholu, objętość warstwy górnej nie ulega zmianie), stąd wynika ostatecznie:

[7]) Sosnowski i E. Treszczanowicz, Przemysł Chem. **20**, 69, (1936).

$$a'_b = \frac{a'_w \cdot V_w}{a_w \cdot V'_w - a'_w \cdot V_w}$$

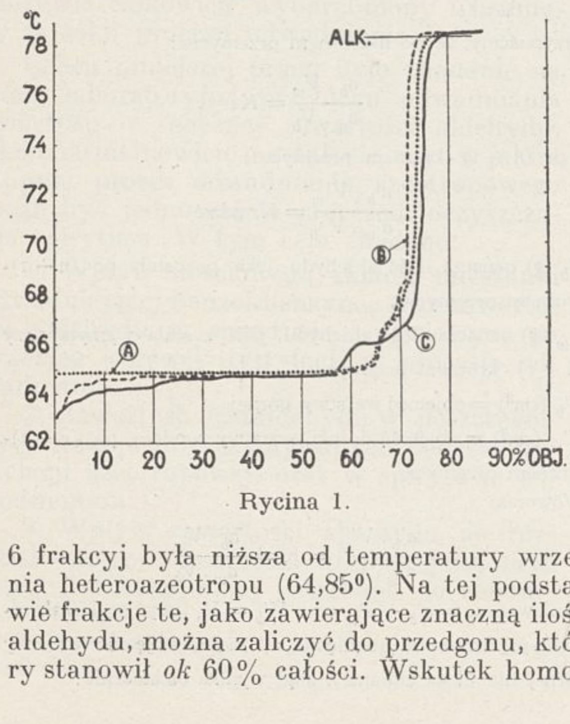
Mając oznaczone na drodze analizy a'_w oraz znając V_w, można na podstawie powyższego równania obliczyć a'_b t. j. ilość aldehydu pozostałą w warstwie górnej.

Przebieg procesu odwadniania zapomocą benzolu.

A. Odwadnianie spirytusu, niezawierającego aldehydu. Przed przystąpieniem do właściwych prób nad odwadnianiem spirytusu o różnej zawartości aldehydu, wykonano próbę odwadniania rektyfikatu rozcieńczonego do mocy 92° objętościowych. Na 904 *cm*³ spirytusu wzięto 1096 *cm*³ benzolu, co odpowiadało ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. Przebieg krzywej dystylacji uwidoczniony jest na wykresie (rycina 1, krzywa A).

Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia początkowych frakcyj odpowiadała ściśle temperaturze wrzenia heteroazeotropu: benzen — alkohol etylowy — woda (64,85°). Dolna warstwa frakcyj azeotropu trójskładnikowego stanowiła 16% całości (patrz na tablicę 4, w rubryce A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,8° objętościowych.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,81 *g* aldehydu. Stosunek ilości środka odwadniającego do ilości użytego spirytusu był taki sam, jak w poprzednich doświadczeniach. Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 1, linja B). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych



Rycina 1.

6 frakcyj była niższa od temperatury wrzenia heteroazeotropu (64,85°). Na tej podstawie frakcje te, jako zawierające znaczną ilość aldehydu, można zaliczyć do przedgonu, który stanowił *ok* 60% całości. Wskutek homogenizujących własności aldehydu dolne warstwy w pierwszych frakcjach były mniejsze, niż w przypadku odwadniania czystego spirytusu (tablica 4, rubryka 6). Zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach podano w tablicy 2.

TABLICA 2.

Nr. frakcji	Przemywano za każdym razem 100 cm³ wody	Zawartość aldehydu w g	Zawartość aldehydu w %-ach całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu	3,32	
	,, 2-em ,, ...	0,84	
	,, 3-em ,, ...	0,27	
	,, 4-em ,, ...	0,11	
	,, 5-em ,, ...	0,03	
	pozostało w warstwie benzolowej	0,011	
	razem . .	4,581	64,8
II	po 1-em przemyciu	0,644	
	,, 2-em ,, ...	0,207	
	,, 3-em ,, ...	0,070	
	pozostało w warstwie benzolowej	0,036	
	razem . .	0,957	13,5
III	po 1-em przemyciu	0,41	
	,, 2-em ,, ...	0,09	
	razem . .	0,50	7,08
IV	po 1-em przemyciu	0,059	0,83
V	po 1-em przemyciu	0,176	
	,, 2-em ,, ...	0,044	
	razem . .	0,220	3,10
VI	po 1-em przemyciu	0,137	
	,, 2-em ,, ...	0,027	
	razem . .	0,164	2,32
VII	po 1-em przemyciu	0,159	
	,, 2-em ,, ...	0,053	
	razem . .	0,212	3,0
VIII	po 1-em przemyciu	0,116	
	,, 2-em ,, ...	0,038	
	razem . .	0,154	2,18
IX		0,120	1,17
X		0,056	
	łącznie . .	6,964	

Otrzymany spirytus odwodniony (frakcja X) posiadał moc 98.74° obj. i zawierał 0,23 *g* ald./*l*.

Jak wynika z liczb przytoczonych w tablicy 2, aby osiągnąć możliwie dokładne przemycie (t. j. aby dojść do zawartości aldehydu w warstwie wodnej, odpowiadającej *ok* 0,1 *g* na 100 cm^3, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm^3 wody
II ,,	300 ,, ,,
III ,,	200 ,, ,,
IV ,,	100 ,, ,,
V ,,	200 ,, ,,
IV ,,	200 ,, ,,
VII ,,	200 ,, ,,
VIII ,,	200 ,, ,,
IX ,,	100 ,, ,,
	razem 2000 cm^3 wody

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 *g* aldehydu. Na wykresie (rycina 1) przedstawiono graficznie przebieg dystylacji (krzywa C). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych pięciu frakcyj była niższa od temperatury wrzenia heteroazeotropu (64,85°) Frakcje te, jako zawierające znaczną ilość aldehydu, można zaliczyć do przedgonu, który stanowił *ok* 50% całości. Wpływ homogenizujących własności aldehydu na zmniejszenie dolnej warstwy azeotropu został uwidoczniony liczbowo w tablicy 4 (rubryka C).

Zestawienie zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach zostało podane w tablicy 3.

TABLICA 3.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu g	w %-ch całkowitej ilości
I	8,119	44,9
II	4,774	26,3
III	3,106	17,11
IX	1,252	6,9
V	0,213	1,18
VI	0,139	0,76
VII	0,124	0,6
VIII	0,133	0,7
IX	0,158	0,87
X	0,137	0,7
łącznie:	18,155	

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,1° objętościowych i zawierał 0,5 *g* ald./*l*.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm^3 wody
II ,,	500 ,, ,,
III ,,	400 ,, ,,
IV ,,	300 ,, ,,
V ,,	200 ,, ,,
VI ,,	200 ,, ,,
VII ,,	200 ,, ,,
VIII ,,	200 ,, ,,
IX ,,	100 ,, ,,
	razem: 2,800 cm^3 wody

W tablicy 4 zestawione zostały dane, dotyczące %-wej zawartości warstwy dolnej w pierwszych frakcjach, otrzymanych:

1) przy odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),

2) spirytusu, zawierającego 7,84 *g* ald/*l*. (rubryka B),

3) spirytusu, zawierającego 20,16 *g* ald/*l*. (rubryka C).

TABLICA 4.

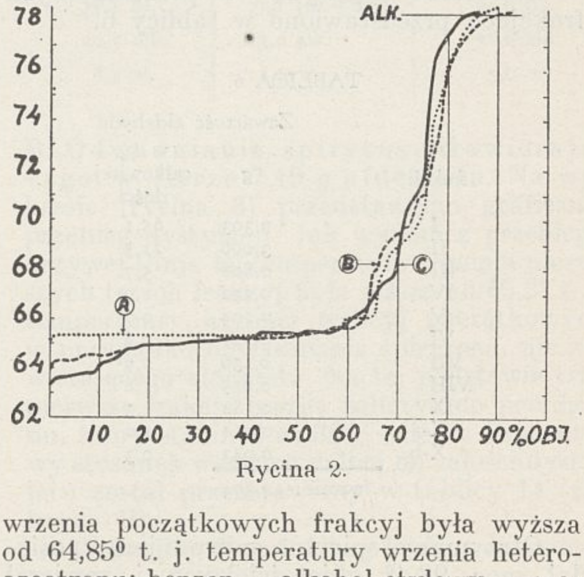
Nr. frakcji	A. (Spir. bezaldehydowy)	B. (Spir. zaw. 7,81 g ald/*l*.)	C. (Spir. zaw. 20,16 g ald/*l*.)
	%-wa zawartość dolnej warstwy		
I	16	13,5	13
II	16	15	13
III	16	15	14,5
IV	16	15	14,5
V	16	15	14,5

Z powodu homogenizujących własności aldehydu, przy większej jego zawartości, następuje zmniejszenie warstwy dolnej dystylatu, co jest niekorzystne z punktu widzenia gospodarki cieplnej procesu.

2. Przebieg procesu odwadniania zapomocą mieszanki o składzie obiętościowym: 66,7% benzolu i 33,3% benzyny.

A. Odwadnianie spirytusu, nie zawierającego aldehydu. Do odwadniania używano 890 cm^3 spirytusu 92°-go i 1100 cm^3 mieszanki odwadniającej, co odpowiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru.

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 2, krzywa A). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura



Rycina 2.

wrzenia początkowych frakcyj była wyższa od 64,85° t. j. temperatury wrzenia heteroazeotropu: benzen — alkohol etylowy — woda, a mianowicie wynosiła *ok*. 65,3°.

Dolna warstwa frakcyj azeotropu trójskładnikowego wynosiła *ok* 19% całości (patrz tablicę 7, rubrykę A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,6° obj.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego 7,19 *g* aldehydu w litrze. Na wykresie (rycina 2) przedstawiono przebieg krzywej dystylacji. Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia pierwszych czterech frakcyj była niższa od 65,3°, odpowiadającej temperaturze wrzenia początkowych frakcyj w przypadku odwadniania spirytusu czystego. Frakcje te można zaliczyć do przedgonu, który stanowił w danym wypadku *ok.* 40% całego dystylatu.

Procentowy stosunek warstwy dolnej do całości został przedstawiony w tablicy 7 (rubryka B).

W tablicy 5 zestawione są dane, dotyczące zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach i spirytusie odwodnionym.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	400 cm^3 wody
II ,,	300 ,, ,,
III ,,	300 ,, ,,
IV ,,	200 ,, ,,
razem:	1200 cm^3 wody

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 *g* aldehydu. Na wykresie (rycina 2) przedstawiono przebieg krzywej dystylacji (linja C). Temperatura wrzenia pierwszych czterech frakcyj była niższa od temp. 65,3°. Na tej podstawie frakcje te można zaliczyć do przedgonu, który stanowił około 40% całości.

Zawartość aldehydu w poszczególnych frakcjach przedstawiono w tablicy 6.

TABLICA 6.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu *g*	w % całkowitej ilości
I	9,303	65,1
II	3,066	21,5
III	0,808	5,7
IV	0,272	1,9
V	0,104	0,7
VI	0,111	0,8
VII	0,136	0,9
VIII	0,255	1,8
IX	0,182	1,3
X-a	0,014	1,0
X-b	0,043	0,3
łącznie:	14,294	

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,4° objętościowych i zawierał 0,25 *g* ald./*l*.

TABLICA 5.

Nr. frakcji	Przemywano za każdym razem 100 cm^3 wody	Zawartość aldedydu *g*	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu	2,853	
	,, 2-em ,, ...	0,732	
	,, 3-em ,, ...	0,200	
	,, 4-em ,, ...	0,078	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn.	0,049	
	razem . .	3,912	61,1
II	po 1-em przemyciu	1,415	
	,, 2-em ,, ...	0,278	
	,, 3-em ,, ...	0,083	
	,, 4-em ,, ...	0,030	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn.	0,017	
	razem . .	1,823	28,4
III	po 1-em przemyciu	0,233	
	,, 2-em ,, ...	0,129	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn.	0,060	
	razem . .	0,432	6,7
IV	po 1-em przemyciu	0,232	
	,, 2-em ,, ...	0,028	
	,, 3-em ,, ...	0,006	
	razem . -	0,266	4,15
V		0,042	0,6
VI		0,011	0,2
VII		0,005	0,1
VIII		0,009	0,1
IX		0,011	0,2
X-a		0,005	0,1
X-b		0,051	0,8
	łącznie . .	6,627	

Otrzymany spirytus odwodniony (frakcja X-b) posiadał moc 98.3° objętościowych i zawierał 0,36 *g* ald/*l*.

Aby osiągnąć możliwie dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 cm^3 wody
II ,,	400 ,, ,,
III ,,	300 ,, ,,
IV ,,	200 ,, ,,
V ,,	200 ,, ,,
VI ,,	200 ,, ,,
VII ,,	200 ,, ,,
VIII ,,	200 ,, ,,
IX ,,	200 ,, ,,
razem:	2400 cm^3 wody

W tablicy 7 zestawione zostały dane, dotyczące zawartości dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy:

1) odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),

2) spirytusu, zawierającego 7,19 *g* ald./*l*. (rubryka B), oraz

3) spirytusu, zawierającego 20,16 *g* ald./*l*. (rubryka C).

TABLICA 7.

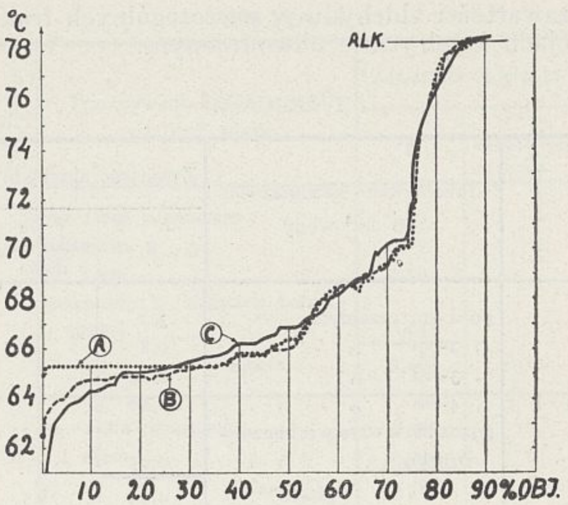
Nr. frakcji	A (Spir. bezaldehydowy)	B (Spir. zaw. 7,19 *g* ald./*l*	C (Spir. zaw. 20.16 *g* ald./*l*
	%-owa zawartość dolnej warstwy		
I	19,1	16	11
II	19,2	17,5	15,5
III	19,2	18,5	17,5
IV	19,0	19,0	18,5
V	19,5	19,5	20,0
VI	21,0	21,0	21,5

Dzięki dehomogenizującym własnościom benzyny objętość warstwy dolnej jest większa w przypadku odwadniania zapomocą mieszanki benzolowo-benzynowej, niż w przypadku użycia samego benzolu. Wpływ homogenizujących własności aldehydu zaznacza się wyraźnie jedynie w pierwszych 3—4 frakcjach.

3. Przebieg procesu odwadniania zapomocą mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny.

A. Odwadnianie spirytusu, niezawierającego aldehydu. Do odwadniania wzięto 880° cm^3 spirytusu 92°-go i 1120 cm^3 mieszanki, co odpowiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. Krzywą dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 3, linja A). Jak wynika z przebiegu krzywej, temperatura wrzenia początkowych frakcyj również w tym wypadku była wyższa od 64,85° t. j. temp. wrzenia azeotropu: benzen — alkohol — woda, wynosiła mianowicie *ok* 65,3°. Objętość dolnej warstwy wynosiła *ok* 19% całości (tablica 11, rubryka A). Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,84°.

W związku z zaobserwowanem podwyższeniem temp. wrzenia początkowych frakcyj w wypadku użycia jako środka



Rycina 3.

odwadniającego mieszanki benzolu z benzyną, wykonano analizę frakcyj: I i II.

Wyniki analizy podano w tablicy 8, gdzie przytoczono również dla porównania dane liczbowe składu objętościowego heteroazeotropu benzol—alkohol—woda i ,,heteroazeotropu" benzyna—alkohol—woda. Jak wynika z porównania składów, frakcję badaną można uważać za mieszaninę dwóch wyżej wymienionych heteroazeotropów. Znając ciężary właściwe i cząsteczkowe benzenu, wody, alkoholu, temperaturę wrzenia azeotropu benzen—alkohol—woda, ciężar właściwy i pozorny ciężar cząsteczkowy benzyny, oraz temperaturę wrzenia azeotropu ,,benzyna—alkohol—woda"[8]) można obliczyć skład molowy, a następnie temperaturę wrzenia cieczy badanej, jeśli przyjąć, że mieszanina dwóch azeotropów podlega prawu Raoult'a. Obliczona w ten sposób temperatura wrzenia wynosiła 65,5°, wobec 65,3°, oznaczonej doświadczalnie.

TABLICA 8.

Skład w % objętościowych		
heteroazeotrop bl.-alk.-w.	Frakcja badana	,,heteroazeotrop" bz.-alk.-w.
73,2 bl.	71,1 (bl.+bz.)	64,0 bz.
20,3 alk.	23,0 alk.	31,0 alk.
6,5 w.	5,9 w.	5,0 w.

B. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,19 *g* aldehydu. Na wykresie (rycina 3) przedstawiono graficznie przebieg dystylacji. Jak wynika z przebiegu krzywej (linja B) temperatura wrzenia pierwszych trzech frakcyj była niższa od 65,3° t. j. temperatury wrzenia frakcyj początkowych w przypadku odwadniania spirytusu, nie zawierającego aldehydu. Na tej podstawie trzy pierwsze frakcje można zaliczyć do przedgonu, który stanowił *ok* 30% całości. Procentowy stosunek warstwy dolnej do całości dystylatu został przedstawiony w tablicy 11 (rubryka B).

W tablicy 9 podane są liczby, dotyczące

8) S. Sosnowski i E. Treszczanowicz, l. c. str.

zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach i spirytusie odwodnionym.

TABLICA 9.

Nr. frakcji	Przemywano każdorazowo 100 cm³ wody	Zawartość aldehydu g	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu . . .	3,7	
	,, 2-em ,, . . .	0,8	
	,, 3-em ,, . . .	0,29	
	,, 4-em ,, . . .	0,10	
	pozostało w warstwie benzol.-benzyn.	0,05	
	razem . .	4,94	78,5
II	po 1-em przemyciu . . .	0,86	
	,, 2-em ,, . . .	0,17	
	,, 3-em ,, . . .	0,04	
	razem . .	1,07	17,0
III	po 1-em przemyciu . . .	0,15	
	,, 2-em ,, . . .	0,03	
	razem . .	0,18	2,8
IV		0,006	
V, VI VII		0,023	
VIII		0,023	
IX-Xa		0,033	
X-b		0,064	
	Łącznie we frakcjach I-Xb znaleziono . .	6,338	

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał moc 98,95⁰ objętościowych i zawierał 0,36 *g* ald./*l*.

Aby osiągnąć dokładniejsze usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	500 *cm*³ wody
II ,,	300 ,, ,,
III ,,	200 ,, ,,
razem:	1000 *cm*³ wody

C. Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 20,16 *g* aldehydu. Na rycinie 3 przedstawiono przebieg krzywej dystylacji (linja C). Poniżej 65,3⁰ przedystylowały trzy pierwsze frakcje, co stanowi 30% całości. W tablicy 10 podano zestawienie zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach.

TABLICA 10.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu g	w % całkowitej ilości
I	13,784	77,4
II	3,342	18,7
III	0,511	2,8
IV	0,075	0,4
V	0,008	0,05
VI	0,007	0,04
VII	0,005	0,03
VIII	0,01	0,06
IX	0,038	0,21
Xa	0,051	0,28
łącznie:	17,831	

Otrzymany spirytus posiadał moc 98,38⁰ objętościowych i zawierał 0,3 *g* ald./*l*.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I fracji	600 *cm*³ wody
II ,,	400 ,, ,,
III ,,	300 ,, ,,
razem:	1300 *cm*³ wody

W tablicy 11 zestawione zostały dane, dotyczące dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy:

1) Odwadnianiu spirytusu czystego (rubryka A),

2) spirytusu, zawierającego 7,19 *g* ald./*l*. (rubryka B),

3) spirytusu, zawierającego 20,16 *g* ald./*l*. (rubryka C).

TABLICA 11.

Nr. frakcji	A (Spir. bezaldehyd.)	B (Spir. zaw. 7,19 g ald/l)	(Spir. zaw. 20,16 g ald/l)
	% zawartość dolnej warstwy		
I	19,2	16	15,2
II	10,4	18,2	18,0
III	19,4	19,5	19,0

4. Przebieg procesu odwadniania zapomocą benzyny.

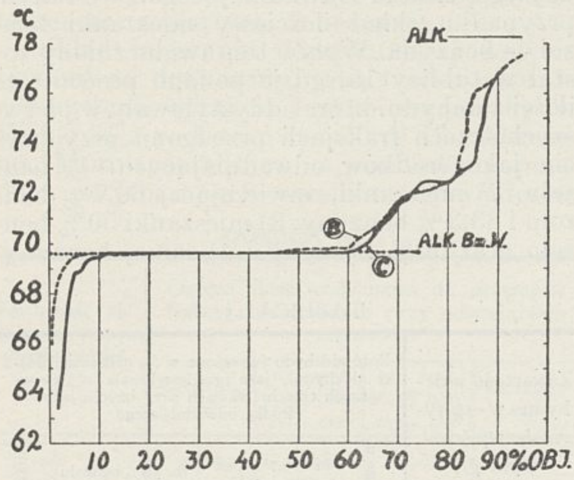
Odwadnianie spirytusu, zawierającego w litrze 7,5 *g* aldehydu. Ponieważ temperatura wrzenia ,,azeotropu'' benzyna — alkohol — woda, wynosząca 69,6⁰, została oznaczona na podstawie poprzednio wykonanych doświadczeń[9]), dodatkowej dystylacji azeotropowej spirytusu czystego z benzyną nie powtarzano, a przystąpiono odrazu do odwadniania spirytusu, zawierającego w litrze 7,5 *g* aldehydu. Na 848 *cm*³ spirytusu 92⁰-go użyto 1152 *cm*³ benzyny, co odpo-

[9]) S. Sosnowski i E. Treszczanowicz, l. c. str.

wiada ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. W tych warunkach powinno się otrzymać[10]) po rozdystylowaniu 2000 cm^3 cieczy:

„heteroazeotropu" trójskładnikowego .	1636	cm^3
„azeotropu" dwuskładnikowego . .	199	„
spirytusu odwodnionego	165	„

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 4, krzywa B). Poni-



Rycina 4.

żej temperatury wrzenia „heteroazeotropu" (69,6°) przedystylowało zaledwie 200 cm^3 przedgonu (pierwsza frakcja). Jak wskazuje przebieg krzywej dystylacji, nie osiągnięto temperatury wrzenia alkoholu 78,3°, jakkolwiek teoretycznie winno było oddystylować 165 cm^3 spirytusu odwodnionego.

Pozostała w kolbie ciecz posiadała ciężar właściwy 0,85, a więc wyższy od użytego do odwadniania spirytusu 92°-go. Po zadaniu wodą ciecz uległa rozwarstwieniu, co wskazywało, że prócz alkoholu zawierała ona węglowodory.

Po rozdzieleniu w rozdzielaczu warstwy górnej, przemyto nasyconym roztworem *NaCl* i wysuszono nad $CaCl_2$. Wyodrębniona w ten sposób ciecz, posiadała zabarwienie brunatne, ciężar właściwy 0,89 i wrzała w granicach od 82°—120°. Po rozdystylowaniu cieczy stwierdzono, że zawierała ona *ok.* 60% toluenu, pochodzącego z benzyny użytej do odwadniania.

Jak wiadomo toluen tworzy z alkoholem i wodą azeotropy wrzące w temperaturze 74,5° i 76,7°, które, ze względu na małą różnicę temperatur wrzenia, bardzo trudno jest oddzielić od spirytusu odwodnionego[11]). Zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach, otrzymanych w toku procesu odwadniania, przedstawiono w tablicy 12.

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

TABLICA 12.

Nr. frakcji	Przemywano każdorazowo 100 cm^3 wody	Zawartość aldehydu	
		g	w % całkowitej ilości
I	po 1-em przemyciu	5,23	
	„ 2-em „	0,173	
	„ 3-em „	0,045	
	pozostało w warstwie benzynowej	0,015	
	razem . .	5,463	81,05
II	po 1-em przemyciu	0,340	
	„ 2-em „	0,040	
	razem . .	0,380	5,6
III	po 1-em przemyciu	0,280	
	„ 2-em „	0,020	
	razem . .	0 300	4,4
IV	po 1-em przemyciu	0,19	
	„ 2-em „	0,018	
	razem . .	0,208	3,08
V	po 1-em przemyciu	0,010	0,14
VI	po 1-em przemyciu	0,015	0,22
VII	po 1-em przemyciu	0,110	
	„ 2-em „	0,010	
	razem . .	0,120	1,7
VIII	po 1-em przemyciu	0,120	
	„ 2-em „	0,010	
	razem . .	0,130	1,9
IX		0,120	1,7
X		Zawartości aldehydów nie oznaczono	
	łącznie .	6,74	

I frakcji	300 cm^3 wody
II „	200 „ „
III „	200 „ „
IV „	200 „ „
V „	100 „ „
VI „	100 „ „
VII „	200 „ „
VIII „	200 „ „
IX „	100 „ „
	razem: 1600 cm^3 wody

Odwadnianie spirytusu zawierającego w litrze 22,52 *g* aldehydu.

Przebieg krzywej dystylacji przedstawiono na wykresie (rycina 4, linja C). Poniżej temperatury 69,6° przedystylowało zaledwie 200 cm^3 przedgonu (frakcja I). W tablicy 13

---

[10]) Nie uwzględniając zjawiska kontrakcji.

[11]) Prawdopodobnie z tego względu w niektórych patentach (pat. hol. 31413) zastrzeżone jest stosowanie do odwadniania spirytusu benzyny, nie zawierającej węglowodorów aromatycznych.

podane zostały zawartości aldehydu w poszczególnych frakcjach.

TABLICA 13.

Nr. frakcji	Zawartość aldehydu g	Zawartość aldehydu w % całkowitej ilości
I	15,277	87,3
II	0,560	3,2
III	0,126	0,72
IV	0,105	0,6
V	0,075	0,4
VI	0,170	0,97
VII	0,358	2,0
VIII	0,701	4,0
IX	0,118	0,67
łącznie:	17,490	

Aby osiągnąć dokładne usunięcie aldehydu z poszczególnych frakcyj, trzeba było użyć do przemycia:

I frakcji	300 cm^3 wody
II ,,	200 ,, ,,
III ,,	200 ,, ,,
IV ,,	200 ,, ,,
V ,,	100 ,, ,,
VI ,,	200 ,, ,,
VII ,,	200 ,, ,,
VIII ,,	200 ,, ,,
IX ,,	100 ,, ,,
razem:	1700 cm^3 wody

W tablicy 14 zestawiono liczby, dotyczące procentowej zawartości dolnej warstwy w pierwszych frakcjach, otrzymanych przy odwadnianiu spirytusu, zawierającego 7,5 *g* ald/*l* (rubryka B) i 22,5 *g* ald/*l* (rubdyka C). Przy odwadnianiu spirytusu czystego warstwa dolna ,,heteroazeotropu'' wynosi *ok.* 40% całości.

Wpływ obecności aldehydu na stosunek objętościowy warstw występuje jedynie w frakcji I, gdzie zgrupowana jest główna ilość alfdehydu. Prawdopodobnie wskutek złej rozpuszczalności aldehydu w benzynie następuje nieznaczne powiększenie dolnej warstwy kosztem górnej.

TABLICA 14.

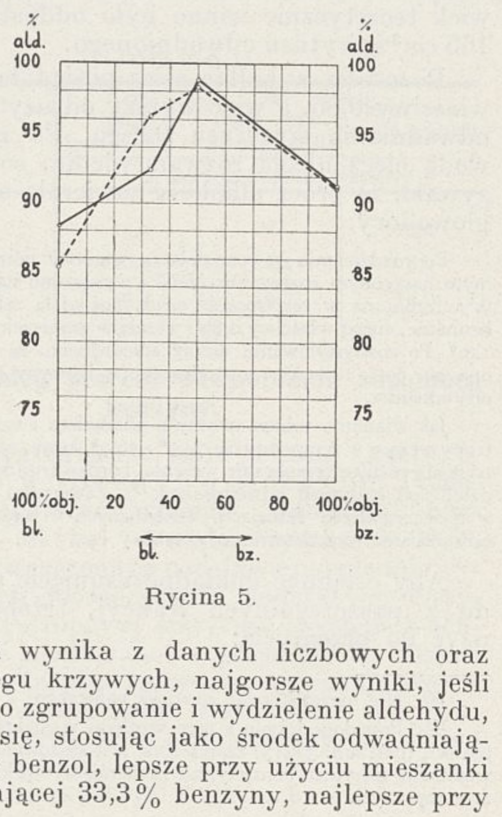
Nr. frakcji	B. Spir. zaw. 7,5 g ald./*l*	C. Spir. zaw .22,52 g ald./*l*.
	% zawartość dolnej warstwy	
I	41	43
II	40	40
III	40	40
IV	40	40

Przy odwadnianiu spirytusu o znacznej zawartości zanieczyszczeń chodzi o zgrupowanie całej ilości aldehydu w pierwszych frakcjach. Ze względu na gospodarkę cieplną procesu należy dążyć do tego, aby przedgon, w którym zgrupowane są lotne zanieczyszczenia, był jaknajmniejszy i żeby nietylko spirytus odwodniony, lecz również azeotrop dwuskładnikowy i główna masa azeotropu trójskładnikowego były wolne od aldehydu. Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń, na ten podział aldehydu między poszczególne frakcje, wpływa w znacznym stopniu rodzaj użytego środka odwadniającego, w danym przypadku skład ilościowy mieszanki benzol — benzyna. Wpływ ten uwidoczniony został w tablicy 15, gdzie podano procentowe ilości aldehydu, które oddystylowały w pierwszych trzech frakcjach przedgonu przy użyciu jako środków odwadniających: 1) benzolu, 2) mieszanki, zawierającej 66,7% benzolu i 33,3% benzyny, 3) mieszanki 50% benzolu oraz 50% benzyny i 4) samej benzyny.

TABLICA 15.

Zawartość aldehydu w spirytusie wyjściowym *g/l*	Ilość aldehydu (wyrażona w % całkowitej ilości aldehydu), jaka przedystylowała w pierwszych trzech frakcjach przy użyciu jako środka odwadniającego: benzolu	m. 66,7% benzolu i 33% benzyny	m. 50% benzolu i 50% benzyny	benzyny
ok. 7 (krzywa B)	85,4	96,2	98,3	91,1
ok. 22 (krzywa C)	88,3	92,4	98,9	91,2

Graficznie wyniki doświadczeń przedstawiono na wykresie (rycina 5, krzywa B i C).



Rycina 5.

Jak wynika z danych liczbowych oraz przebiegu krzywych, najgorsze wyniki, jeśli chodzi o zgrupowanie i wydzielenie aldehydu, osiąga się, stosując jako środek odwadniający sam benzol, lepsze przy użyciu mieszanki zawierającej 33,3% benzyny, najlepsze przy

odwadnianiu zapomocą mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny. Dalsze powiększanie zawartości benzyny w mieszance odwadniającej jest niecelowe, gdyż: 1) następuje wówczas ponownie spadek zawartości aldehydu w pierwszych frakcjach, 2) benzyna jest mniej ekonomicznym środkiem odwadniającym od benzolu.

Pozatem, stosując samą benzynę, otrzymano spirytus odwodniony, zanieczyszczony toluenem, zawartym w benzynie.

Skład mieszanki odwadniającej wpływa również na ilość wody, jaką trzeba użyć do całkowitego wymycia i usunięcia aldehydu. Widać to z podanego w tablicy 16 zestawienia, które sporządzono na podstawie poprzednio przytoczonych wyników doświadczeń.

TABLICA 16.

Zawartość aldehydu w spirytusie wyjść. g/l	Ogólna ilość wody użyta do przemycia frakcyj, otrzymanych przy odwadnianiu zapomocą:			
	benzolu cm^3	m. zaw. 33,5% benzyny cm^3	m. zaw. 66,7% benzyny cm^3	benzyny cm^3
ok. 7	2000	1200	1000	1600
ok 22	2900	2500	1300	1700

Ponieważ w całym procesie odwadniania należy możliwie unikać wprowadzenia większych ilości wody, za najkorzystniejsze należy uważać wyniki, otrzymane przy użyciu mieszanki o składzie 50% benzolu i 50% benzyny jako środka odwadniającego.

Wnioski.

Na podstawie wyników przeprowadzonych prób można wysunąć następujące wnioski, dotyczące wpływu zawartości aldehydu w spirytusie wyjściowym, oraz składu wziętej mieszanki odwadniającej na przebieg procesu odwadniania:

1. Metoda odwadniania azeotropowego pozwala zasadniczo na otrzymanie alkoholu bezwodnego i wolnego od zanieczyszczeń nawet, jeśli stosuje się jako produkt wyjściowy spirytus o znacznej zawartości aldehydu.

2. Obecność aldehydu wpływa na obniżenie temperatury wrzenia jedynie pierwszych frakcyj, otrzymywanych w toku dystylacji azeotropowej, nie wpływając na dalszy przebieg krzywej dystylacji.

3. Zależnie od składu użytej mieszanki odwadniającej benzol—benzyna, wzrasta lub maleje zawartość aldehydu w przedgonach. Najlepsze wyniki, jeśli chodzi o zgrupowanie i wydzielanie aldehydu w pierwszych frakcjach, osiąga się, stosując mieszankę o składzie *ok.* 50% benzolu i 50% benzyny.

4. Niepożądanym składnikiem w benzynie frakcyjnej, zbieranej w granicach 100—101° i używanej do odwadniania, jest toluen, którego azeotropy z alkoholem i wodą trudno jest oddzielić od spirytusu odwodnionego.

5. Dzięki swym własnościom homogenizującym aldehyd octowy wpływa na stosunek objętościowy warstw otrzymanego heteroazeotropu i utrudnia ich rozdzielenie.

6. Do wymycia aldehydu z frakcyj azeotropowych i oddzielenia go wraz ze spirytusem od środka odwadniającego teoretycznie należałoby użyć przy jednorazowem przemywaniu dużych ilości wody, ponieważ stosunek stężenia aldehydu, zawartego w warstwie górnej (środek azeotropujący) do stężenia aldehydu zawartego w warstwie dolnej (alkoholowo-wodnej) jest dla stałej temperatury wielkością stałą. Praktycznie wystarczało kilkakrotne przemycie niewielką ilością wody.

7. Do całkowitego wymycia i usunięcia znacznych ilości aldehydu z heteroazeotropu, trzeba użyć dużej stosunkowo ilości wody. Ilość ta zależy również od składu użytej mieszanki odwadniającej, mianowicie najmniej wody zużywa się, stosując do odwadniania mieszankę o składzie 50% benzolu i 50% benzyny.

Z tych wniosków, wysnutych na podstawie doświadczeń laboratoryjnych, wynikają następujące wskazówki, dotyczące modyfikacji aparatury i sposobu prowadzenia procesu przy odwadnianiu spirytusu o znacznej zawartości aldehydu w sposób ciągły, na skalę techniczną.

1. Ze względu na znaczne ilości aldehydu, jakie w toku procesu trzeba usuwać, należy powiększyć kolumienkę do przerobu lekkich frakcyj oraz kolumnę wzmacniającą.

2. Do całkowitego wymycia aldehydu z mieszanki odwadniającej, trzeba użyć znacznych ilości wody, kilkakrotnie większych, niż przy odwadnianiu surówki o niewielkiej zawartości zanieczyszczeń. Zamiast przemycia jednorazowego korzystniej jest zastosować przemywanie i rozdzielanie kilkakrotne w kilku (2 lub 3) ustawionych szeregowo rozdzielaczach. W ten sposób, ten sam stopień oczyszczenia można osiągnąć, stosując mniejszy nadmiar wody.

3. Zamiast stosowanej mieszanki o składzie 2 objętości benzolu i 1 objętości benzyny korzystniej jest stosować, jako środek odwadniający, mieszankę o większej zawartości benzyny (n. p. 50% benzolu i 50% benzyny).

4. Benzyna frakcyjna, używana do odwadniania nie powinna zawierać węglowodorów aromatycznych, w szczególności toluenu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Entwässerung von Spiritus mit einem bedeutenden Gehalt an Acetaldehyd nach der Azeotropmethode.

Ausgangsprodukt war ein künstlich mit verschiedenen Mengen von Acetaldehyd verunreinigtes Rektifikat. Der Entwässerungsprozess wurde periodisch geführt.

Geprüft wurde der Einfluss des Aldehydgehaltes im Spiritus sowie der der Zusammensetzung des zu entwässernden Gemisches auf den Verlauf der Reinigung und Entwässerung.

Es wurde festgestellt:

1. Nach dem Entwässerungsverfahren mit Hilfe der Azeotropmethode kann man auch bei grossen Gehalten an Aldehyd im Rohspiritus grundsätzlich einen wasserfreien reinen Alkohol erhalten.

2. Die Gegenwart des Aldehyds hat eine Erniedrigung des Siedepunktes nur bei den ersten Fraktionen zur Folge, während sie auf den weiteren Verlauf der Destillation ohne Einfluss bleibt.

3. Je nach der Zusammensetzung der, der Entwässerung dienenden, Benzol-Benzin-Mischung, ändert sich der Gehalt an Aldehyd im Vorlauf. Am vorteihaftesten, zwecks Ansammlung und Abscheidung des Aldehyds in den ersten Fraktionen, ist es, mit einer Mischung etwa gleicher Volumina Benzol und Benzin zu arbeiten.

4. Unerwünscht ist im Entwässerungsbenzin, das bei 100—101° gewonnenwird, ein Gehalt an Toluol, dessen Azeotrope mit Alkohol und Wasser sich vom wasserfreien Spiritus schwer abscheiden lassen.

5. Dank seinen homogenisierenden Eigenschaften ist der Acetaldehyd von Einfluss auf das Volumenverhältnis der Schichten des erhaltenen Heteroazeotrops und erschwert deren Scheidung.

6. Um die bedeutenden Mengen des Aldehyds aus dem Heteroazeotrop auszuwaschen, sind verhältnismässig grosse Wassermengen vonnöten. Auch die Menge dieses Wassers ist abhängig von der Zusammensetzung des angewandten Entwässerungsgemisches: es ist nämlich am wenigsten Wasser nötig, wenn das Gemisch aus 50 Vol-% Benzol und 50 Vol-% Benzin besteht.

Bei der technischen kontinuierlichen, Entwässerung von Spiritus mit hohen Aldehydgehalt wären folgende Änderungen in der bisherigen fabriksmässigen Apparatur und in der Leitung des Prozesses notwendig:

1. Wegen der grossen Aldehydmengen die man im Laufe der Verarbeitung abzuscheiden hätte, wären die Fraktionierkolonne für die leichten Franktionen sowie die Rektifikationskolonne zu vergrössern,

2. Zwecks vollkommen Auswaschens des Aldehyds aus der azeotropierenden Mischung, werden grosse Wassermengen gebraucht, die um ein Vielfaches grösser sind als gewöhnlich. Statt der einmaligen Waschung ist es vorteilhafter, das Auswaschen wiederholt vorzunehmen, in 2 oder 3 hintereinander aufgestellen Scheidetrichtern. So kann man mit einem geringeren Wasserüberschuss den gleichen Reinheitsgrad erreichen.

3. Statt des bisher in Verwendung stehenden Entwässerungsgemisches aus 2 Volumenteilen Benzol und 1 Volumen Benzin, ist es vorteilhafter zum selben Zwecke ein Gemisch von höherem Benzingehalt (etwa ein solches aus gleichen Volumenteilen Benzol und Benzin) zu benutzen.

4. Die zur Entwässerung dienende Benzinfraktion soll keine höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders keinen Toluol, enthalten.

Badania nad przydatnością krajowego alkoholu amylowego do celów butyrometrycznych

Sur la possibilité de faire emploi en butyrométrie de l'alcool amylique produit en Pologne

Eugeniusz PIJANOWSKI

Zakład Mikrobiologii i Przemysłu Rolnego Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nadeszło 28 października 1935.

WSTĘP.

Butyrometryczna metoda Gerbera, w przeciwieństwie do rozpowszechnionej w Ameryce Połnocnej metody Babcocka, wymaga, obok kwasu siarkowego, również alkoholu amylowego w ilości 1 *ml* na każde oznaczenie tłuszczu. Alkohol amylowy ułatwia z jednej strony zebranie się tłuszczu w jednolity, o ostro zarysowanej granicy dolnej i klarowny słupek prawdopodobnie dzięki zwiększeniu napięcia powierzchniowego na granicy zetknięcia w szyjce butyrometru dwóch faz: wodnej i tłuszczowej oraz z drugiej strony alkohol amylowy sprawia, że tłuszcz ma mniejszą przyczepność do szklanych ścianek butyrometru, dzięki czemu unika się błędów, jakie mogłyby powstać przy niecałkowitem ściekni꜀ciu tłuszczu, np. przy dokręcaniu korka.

Alkoholi amylowych o ogólnym wzorze: $C_5H_{11}OH$ może być ośm, z czego cztery pierwszorzędowe, trzy dwurzędowe i jeden trzeciorzędowy. Różnicom budowy cząsteczki odpowiadają różnice w ciężarze właściwym (0,810 — 0,827), punkcie wrzenia (102, 113—138) i innych własnościach fizycznych alkoholi amylowych.

Przydatność alkoholu amylowego dla celów butyrometrycznych wyraża się w tem, by alkohol ten nie przechodził do tłuszczu ani też nie rozpuszczał w sobie tłuszczu, co mogłoby już to powiększać, już to zmniejszać objętość słupka tłuszczu w butyrometrze. W tym celu przeprowadza się próbę kontrolną, która od normalnego oznaczenia tłuszczu różni się tem, że, zamiast mleka, wlewamy do butyrometru 11 *ml* wody. Po wymieszaniu i odwirowaniu nie powinno się dostrzegać żadnej warstewki, oddzielonej od fazy wodnej. Alkohol musi całkowicie przechodzić do roztworu wodnego kwasu siarkowego, z którym tworzy połączenia estrowe.

More[1]) zaleca sprawdzanie alkoholu amylowego w sposób następujący: 10 *ml* alkoholu amylowego zadać 10 *ml* HCl (c. wł. 1,16)

[1]) More A. Analyst. **58**, 277, (1933). ref. Le Lait, **15**, 289, (1935).

i wymieszać. Następne dodawanie wody do tej mieszaniny winno wywoływać zmętnienie.

Według Grimmera[2]) do metody Gerbera najlepiej nadaje się alkohol amylowy o wzorze: $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2OH$ czyli metylo-etylo-karbino-karbinol o *t.* wrz. 128⁰ i c. wł.=0,816 (20⁰/4⁰). Alkohol ten ma jeden t. zw. asymetryczny atom węgla i dlatego jest optycznie czynny. Nazywa się go również alkoholem amylowym *fermentacyjnym*, gdyż w dużej mierze reprezentuje on alkohole amylowe, uzyskiwane z olejków fuzlowych przy rektyfikacji surówki ziemniaczanej. Produkt, otrzymany z fuzli skręca płaszczyznę polaryzacji w lewą stronę o kąt —1,3⁰ do —2,1⁰ w rurce o długości 2 *dm*, przyczem czysty fermentacyjny metylo-etylo-karbino-karbinol ma $[\alpha]^{20}_D = -5,9^0$. Jako lewo-skrętny ma jeszcze nazwę: alkohol d-amylowy. Wykazuje on silne właściwości odurzające.

Dla celów butyrometrycznych wyłącznie stosuje się alkohol amylowy, uzyskany z fuzli. Produkt taki, obok wyżej opisanego alkoholu d-amylowego, w większym lub mniejszym stopniu jest jeszcze reprezentowany też przez pierwszorzędowy, alkohol amylowy o wzorze $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2OH$ czyli przez izo-butylo-karbinol lub prościej przez alkohol *izo-amylowy*. Jego *t* wrz. wynosi 131⁰ oraz *d* 20⁰/4⁰=0.823. Jest on nieczynny optycznie. 1 *l* wody rozpuszcza 32,84 *ml* alkoholu izo-amylowego, zaś 1 *l* tego alkoholu rozpuszcza w sobie 22,14 *ml* wody. W przeciwieństwie do alkoholu d-amylowego pary jego drażnią błony oddechowe, zmuszając do kaszlu. Wykazuje on silne działanie trujące, 10 razy prawie silniejsze, niż alkohol etylowy[3]).

Mając na względnie własności fizyczne dwóch omówionych alkoholi, More (1) podaje następujące granice dla alkoholu amylowego do próby Gerbera: c. wł.: 0,813—0,816, *t* wrz.: 124—132⁰.

Według Herringtona[4]) odpowiedni alkohol amylowy wrzeć powinien w granicach 128—132⁰ oraz, oczywiście, nie powinien dawać słupka „tłuszczu" w próbie kontrolnej.

Tenże autor donosi jednak o próbkach alkoholu amylowego, które w próbach z mlekiem dawały rezultat wyższy od rzeczywistego o 0,6—0,8%, podczas gdy z samą wodą dawały słupek na przestrzeni tylko 0,3—0,4%, wobec czego zachodzi uzasadniona obawa, że niektóre próbki alkoholu amylowego, używane w mleczarniach, jako niedające żadnego słupka „tłuszczu" w próbie z wodą, w rzeczywistości mogą być źródłem błędu w oznaczeniach, powodując wzrost odczytu o 0,1 do 0,3%. Wobec absolutnie niedużej zawartości tłuszczu w mleku (3—4%) błąd ten sięgać mógłby aż do 10% w stosunku do całej ilości tłuszczu w mleku.

Możliwość popełniania aż tak dużych błędów w praktyce oznaczeń tłuszczu w mleku skłoniła mnie do podjęcia prób w celu zbadania przydatności krajowych alkoholi amylowych i to tembardziej, że z poprzednich, pojedyńczych oznaczeń otrzymywałem temperaturę wrzenia około 127⁰, a więc poniżej wartości, podawanych przez Herringtona.

Doświadczenia.

Zbadano siedm próbek alkoholu amylowego, dostarczanego mleczarniom przez domy handlowe i organizacje mleczarskie w Warszawie.

W każdej próbce oznaczono najpierw: 1) temperaturę wrzenia, 2) ciężar właściwy zwykle przy 15,5⁰, 3) polaryzację w rurce 2 *dm* przy 20⁰ oraz 4) współczynniki załamania przy 16⁰. Pozatem z każdym alkoholem przerobiono próbę kontrolną (ślepą), nie uzyskując w żadnym wypadku oddzielnego słupka alkoholu. Rezultaty oznaczeń podane są w tablicy w pierwszych czterech kolumnach, skąd wynika, że punkt wrzenia w dwóch tylko próbkach wykazuje 128⁰, w pozostałych zaś pięciu wynosi od 126 do 127⁰. Ciężar właściwy wartością przeciętną zbliża się do gęstości alkoholu d-amylowego, wynosząc średnio 0,816 przy wahaniach od 0,814 do 0,818 (15,5⁰/15,5⁰). Ujemna polaryzacja pozostaje w zgodzie z fermentacyjnem pochodzeniem badanych próbek. W alkoholach A, B, C, D, E i F skręcenie płaszczyzny polaryzacji (światło sodowe) jest przeważnie około —1,7⁰, w próbce F, dochodząc do —2,0⁰. Natomiast dla alkoholu G polaryzacja jest znacznie wyższa: —3,65⁰. Skręcenie właściwe dla alkoholu d-amylowego wynosi —5,9⁰. Przeliczając nasze wyniki na wartości $[\alpha]^{20}_D$, otrzymamy dla próbek od A do F około —1,0⁰, zaś dla próbki G: —2,1⁰. Wychodząc z założenia, że jedyna, praktycznie czynna przy polaryzacji, jest w technicznym alkoholu amylowym zawartość alkoholu *d*-amylowego, możnaby wnioskować, że badane próbki od A do F składały się w przybliżeniu w 20% z czynnego optycznie metylo-etylo-karbino-karbinolu a w około 80% z nieczynnego optycznie izo-butylo-karbinolu, zaś próbka G w około 35% z alkoholu *d*-amylowego a w 65% z izo-amylowego.

Wartość współczynnika załamania (16⁰) wykazała dużą stałość (1,4075—1,4088).

---

[2]) Grimmer W. Milwirtschafliches Praktikum. Lipsk 1926, str. 47.

[3]) Ullmann F. Enzyklopedie der technischen Chemie. wyd. II, Berlin 1928, t. I., str. 456—463.

[4]) Herrington B. L. Journal of Dairy Science. **16**, 557. (1933).

Rezultaty oznaczeń fizycznych w siedmiu próbkach alkoholu amylowego oraz próby nad przydatnością jego do celów butyrometrycznych.

Sign. próbki	Oznaczenia fizyczne				Ilość *mg* tłuszczu o d 65/4 = =0,880, odważona do butyrom	„1%" skali butyrometru odpowiada objętości *ml*	Odczyt w butyrometrze przy 65⁰ (średnio)	Ilość *mg* tłuszczu otrzymana z obliczenia	Różnica między ilością znalezioną i odważoną	Wyniki oznaczeń w %	
	Temp. wrzenia 760 *mm* ⁰C	Ciężar właść. $15{,}5/15{,}5^0$	Polaryzacja α 20 $l = 2$ *dm*	Współcz. refrakcji 16^0						Poszczeg. oznaczenia	Średnio dla danej próbki alk. amyl.
A	127	0,818	—1,65	1,4088	510 857 519	0,1251 0,1258 0,1250	4,52 7,66 4,60	509 862 518	—1 +5 —1	99,8 100,6 99,8	100,1
B	126	0,818	$-1{,}65^0$	1,4090	539 533	0,1250 0,1254	4,84 4,80	545 539	+6 +6	101,1 101,1	101,1
C	126	0,814	$-1{,}65^0$	1,4080	671 457	0,1242 0,1253	6,04 4,08	676 460	+5 +3	100,7 100,7	100,7
D	127	0,817	$-1{,}7^0$	1,4083	393 637	0,1260 0,1244	3,50 5,65	398 630	+5 —7	101,3 98,9	100,1
E	127	0,815	$-1{,}7^0$	1,4075	444 453 530 796	0,1251 0,1247 0,1250 0,1247	3,93 4,085 4,73 7,09	442 458 531 791	—2 +5 +1 —5	99,6 101,1 100,2 99,4	99,8
F	127	0,816	$-2{,}0^0$	1,4085	548 627 551 397	0,1250 0,1252 0,1254 0,1253	4,88 5,605 4,85 3,515	548 629 546 397	0 +2 —5 0	100,0 100,3 99,1 100,0	99,9
G	128	0,814 $(20^0/4^0)$	$-3{,}65^0$	1,4 88	711 617 700 715	0,1252 0,1250 0,1250 0,1247	6,34 5,485 6,235 6,34	711 616 699 711	0 —1 —1 —4	100,0 99,8 99,9 99,5	99,8
Średnio	127	0,816	$-2{,}0^0$	1, 084	—	0,1252	—	—	—	—	100,1

Świadczy to o braku większych różnic w konstytucji cząsteczek obecnych w badanych próbkach alkoholi amylowych.

Przydatność alkoholi amylowych do celów butyrometrycznych przeprowadzono na, wiadomych zgóry, ilościach tłuszczu mlecznego. Tłuszcz ten zupełnie świeży, wykazał d $65^0/4^0 = 0{,}8880$.

Kontrolę rezultatów można było przeprowadzić dwojako:

1) wychodząc z założenia, że butyrometr daje na skali odsetki wagowe tłuszczu w mleku przy użyciu 11 *ml* mleka o średnim c. wł. = 1,032, skąd wynika, że 1% skali odpowiada 11.1,032/100 = 0,1133 grama tłuszczu oraz:

2) dokładniej przez uprzednie wymierzenie np. z pomocą rtęci objętości, reprezentowanych przez podziałki skali użytych butyrometrów i obliczanie wagi tłuszczu przez pomnożenie objętości, zajmowanej w butyrometrze, przez znany ciężar właściwy użytego tłuszczu, przy uwzględnianiu objętości, zajmowanej przez menisk.

Sposób 2) uniezależnia nas od błędów, któremi obciążona jest skala każdego butyrometru oraz od zmiennej, w pewnym zakresie, gęstości tłuszczu mlecznego i dlatego zastosowano go w tych badaniach.

Kolumna VII tablicy podaje objętości, reprezentowane przez „1%" skali poszczególnych butyrometrów od mleka. Wartości te są przeciętne dla każdego butyrometru i uzyskane w wyniku pomiarów rtęcią objętości całej skali każdego butyrometru. Z pomiarów tych wynika, że kalibrowanie butyrometrów (7 firm niemieckich) przeprowadzane jest dość precyzyjnie. Wypadło, że „1%" skali butyrometru do mleka odpowiada średnio objętości 0,1252 *ml* przy wahaniach od 0,1242 do 0,1260. W stosunku do przeciętnej rozpiętość ta wynosi ok. 0,5%. Na wartości odczytu przy normalnych oznaczeniach tłuszczu w mleku błąd taki się jeszcze nie odbije, gdyż normalnie nie przekroczy jednej piątej części podziałki, wskazującej 1/10% na skali butyrometru, podczas gdy dokładność odczytu tłuszczu w warunkach praktycznych nie przekracza połowy podziałki. W opisywanych jednak badaniach nad alkoholem amylowym dokładność odczytywania sięgała 1/10 części podziałki, co już czyniło koniecznem uwzględnienie indywidualnych błędów butyrometrów.

W ogólnym zarysie próby właściwe nad alkoholem amylowym przeprowadzono następująco: Do sprawdzonych z pomocą rtęci i wymytych gorącą mieszaniną chromową, butyrometrów od mleka odważono z dokładnością do 0,5 *mg* ilości tłuszczu, zajmujące około 2/3 całej skali (400 — 800 *mg*), dolewano ok. 20 *ml* H_2SO_4 65% i 1 *ml* badanego alkoholu amylowego. Po wymieszaniu butyrometry wstawiano na 5 *min* do wody

o 65°, znów wirowano i ponownie wstawiano do kąpieli o 65°. Odczytywano trzykrotnie wartość słupka tłuszczu z dokładnością do 1/10 części podziałki (=0,01%) poprzez przezroczyste ściany naczynia z kąpielą, dzięki czemu unikano błędów, powstających przy oziębianiu się tłuszczu wkrótce po wyjęciu butyrometru z kąpieli. Łącznie dla 7-miu próbek alkoholu amylowego wykonano 21 oznaczeń.

Dla spotęgowania kontroli wyników, próbowałem również przeprowadzać oznaczenia bez użycia alkoholu amylowego, wyniki jednak były niedokładne, co spowodowane było zatrzymywaniem się kropli tłuszczu powyżej skalibrowanej części butyrometrów. Wynika z tego, że alkohol amylowy zmniejsza przyczepność tłuszczu do szklanych ścianek butyrometrów.

Przy obliczaniu wagi tłuszczu, na zasadzie objętości, zajmowanej w butyrometrze należało uwzględniać również objętość tłuszczu, znajdującą się powyżej menisku dolnego w górnej części słupka. Doświadczalnie otrzymano, że objętość ta wynosi w butyrometrze do mleka, o zakresie skali 7 — 9% około 0,07 *ml*.

Przyjmijmy teraz, że odczyt w butyrometrze wynosi n t. zw. procentów skali, v — oznacza objętość, zajmowaną przez „1%" skali, d — ciężar właściwy tłuszczu 65°/4°, V_m — objętość menisku i M — szukaną masę tłuszczu, — otrzymujemy wtedy: $M = vnd - V_m d = d(vn - V_m)$; ponieważ $d = 0{,}888$ a $V_m = 0{,}07$, przeto: $M = 0{,}888(vn - 0{,}07)$. Podstawiając na v przeciętną wartość $0{,}1252 ml$, otrzymamy: $M = 0{,}1112n - 0{,}06$.

Obliczane w ten sposób wartości i wyrażone w *mg* podane są w kolumnie IX-ej. Wartości te wyrażano jeszcze w procentach w stosunku do, odważonych na początku, ilości tłuszczu, uzyskując w ten sposób wspólną miarę porównawczą dla wszystkich próbek alkoholu amylowego.

Wyniki prób wypadły naogół dodatnio dla wszystkich zbadanych alkoholi amylowych. Przeciętnie uzyskano na zasadzie odczytu w butyrometrach 100,2% odważanej ilości tłuszczu przy wahaniach średnich od 99,8% do 101,1%. Tak więc 5, z ogólnej liczby siedmiu, próbek alkoholu amylowego dało wyniki, równe praktycznie 100%, dwie zaś próbki (B i C) dały w próbie butyrometrycznej tłuszczu więcej o ok. 1%. Zaznaczyć trzeba, że, jeśli chodzi o używanie próbek B i C do oznaczania tłuszczu w mleku, to podwyższenie z tego tytułu wyników o 1% praktycznie jeszcze się nie odbija na odczycie, gdyż 1% od 3,5 (najczęstszego odsetka tłuszczu w mleku krowiem), wynosi 0,035, a więc mniej, niż połowę podziałki, oznaczającej 1/10% na skali butyrometru, podczas gdy w praktyce odczytuje się z dokładnością do 0,5 — 1 takiej podziałki. Natomiast przy oznaczaniu % tłuszczu w maśle większy o 0,5 — 1% wynik wyraźnie daje się już zauważyć na skali tak zwanego *Productenpruefer* lub też butyrometrów precyzyjnych. Rzecz charakterystyczna, że w dwóch tych próbkach alkoholu amylowego punkty wrzenia wypadły najniższe, wynosząc po 126°.

Streszczenie.

Ponieważ z pracy Herringtona wynika możliwość istnienia próbek alkoholu amylowego, które z wodą będą się w próbie kontrolnej całkowicie mieszać, a w próbie z mlekiem powodować mogą wzrost wyników oznaczeń tłuszczu o ok. 0,2%, przeto aktualnem było zbadanie pod tym względem alkoholi amylowych krajowego pochodzenia, tembardziej, że punkty ich wrzenia leżą często poniżej 128°.

Zbadano 7 próbek alkoholu amylowego fermentacyjnego, pochodzenia krajowego. W pierwszej tylko *t* wrz. wyniosła 128°, w pozostałych wynosiła od 126 do 127°. Cięż. wł. (15,5/15,5) wypadł na 0,816 przy wahaniach od 0,814 do 0,818; polaryzacja przy $l = 2 dm$ od — 1,65° do — 3,65°, współczynniki załamania od 1,4075 do 1,4088.

Przydatność alkoholi amylowych do celów butyrometrycznych stwierdzono w tłuszczu o wiadomym c. wł. i w butyrometrach, których objętości części skalibrowanych sprawdzono przy pomocy rtęci. Otrzymano wynik, że zasadniczo wszystkie 7 próbek nadaje się do oznaczeń tłuszczu w mleku, gdyż 5 próbek dało prawie równo 100%-ową wydajność tłuszczu w butyrometrze, dwie zaś wydajność za dużą o niespełna 1%, co przy próbach w mleku jeszcze nie odbije się na wynikach, przy próbach zaś w maśle już daje się odczuć.

SUMMARY AND CONCLUSIONS.

Suitability of Polish Amyl-alcohols for Butyrometric Measurements.

In order to ascertain whether Polish commercial amyl-alcohols produce certain errors in creamery tests for milk fat content, — a possibility, in spite of negative blank tests, suggested by Herrington[4]), — seven samples of commercial amyl-alcohols were examined for specific gravity, boiling point, polarisation and refraction. It was found that only one sample boiled at 128°, the other six boiling at 126—127° (760 mm Hg).

Special careful tests based on weighed quantities of a fat of known specific gravity as well as on milk butyrometers previously tested with mercury showed that the 7 amyl samples examined may, successfully be used for butyrometric purposes, the yield of fat being always practically 100% in 5 samples of amyl-alcohol and about 101% in two samples. An error of 1% does not affect the readings on the graduated butyrometer necks, so that 5 of the samples could be used in the Gerber tests with absolute certainty; the other two samples were admisible for such purpose only in the case of determination of fat in the milk and not in the case of butter or cheese analyses.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Hojny dar Związku Chemików Polskich. Pragnąc przyjść z pomocą uczącej się młodzieży szkół handlowych i gimnazjów kupieckich, Zarząd Główny Związku Chemików Polskich postanowił przeznaczyć dla najuboższych uczniów tych szkół zł. 1000.— w postaci wydawanych przez siebie podręczników ,,Towaroznawstwo".

Odpowiednia ilość podręczników została już przekazana Dyrekcjom poszczególnych szkół zarówno stołecznych, jak i prowincjonalnych, celem wręczenia ich poszczególnym uczniom.

Niezależnie od powyższego Zarząd Główny Związku Chemików Polskich w najbliższych dniach przekaże pozostałym szkołom dodatkowo jeszcze pewną ilość podręczników.

Zjazd chemików niemieckich w Monachjum. W czasie od 7-go do 11-go lipca r. b. odbył się w Monachjum I-szy Zjazd nowoutworzonego Związku Chemików Niemieckich (*Bund Deutscher Chemiker*). Związek powyższy powstał z inicjatywy władz państwowych, jednocząc trzy najpoważniejsze zrzeszenia chemików w Niemczech: Towarzystwo Chemiczne im. Bunsena (t. z. *Deutsche Bunsen-Gesellschaft*), Zjednoczenie Chemików Niemieckich (*Verein Deutscher Chemiker*) oraz Niemieckie Towarzystwo Chemiczne (*Deutsche Chemische Gesellschaft*). Oprócz politycznego celu — związania chemików niemieckich z ruchem narodowo-socjalistycznym i poddaniu ich organizacyj kontroli władz, nowoutworzony związek postawił sobie zadanie odbudowy pierwszeństwa w świecie niemieckiego przemysłu chemicznego i niemieckiej myśli chemicznej, oraz zorganizowanie planowej pracy nadawczej w kierunku rozwiązywania zagadnień gospodarki państwowej żyjącej pod hasłem autarkji. Ciężar gatunkowy nowoutworzonego Związku wynika z faktu, że przemysł chemiczny jest w Niemczech przemysłem przodującym, dostarcza on państwu w obecnej ciężkiej sytuacji finansowej prawie połowę wszystkich dewiz, od niego też w pierwszym rzędzie zależy rozwiązanie doniosłej sprawy surowców.

Znaczenie Zjazdu było podkreślone przez udział w otwarciu Zjazdu i w dalszych jego pracach delegatów rządu i wojskowości. Nowoutworzony Związek liczy około 10 000 członków, z których około 2 800 przybyło na Zjazd. Wygłoszono około 300 referatów, zawsze przy licznym udziale słuchaczy. Specjalne zaciekawienie budziły prace związane z zagadnieniem samowystarczalności Niemiec.

W tej dziedzinie nabiera znaczenia chemia wysokocząsteczkowych ciał. Nic w tem dziwnego, jeśli się zważy, że jeszcze obecnie wartość sprowadzanych przez Niemcy z zagranicy ciał wysokocząsteczkowych (włókna, skóry, drzewo, kauczuk), wynosi około jednego miljarda *RM* rocznie, co przy szczupłości zapasu dewiz jest wielkim obciążeniem państwa. Teoretyczna strona zagadnienia ciał wysokocząsteczkowych została rozpatrzona w referatach prof. Staudingera, prof. Hessa i szeregu innych. Praktyczna część przedstawiona była w odczytach dr. Konrada o kauczuku syntetycznym, dr. Kränzleina i innych o masach plastycznych. Z referatu dr. Konrada dowiedzieliśmy się, że butadien (1, 3), będący podstawowym produktem niemieckiego kauczuku syntetycznego (*Buna*), otrzymuje się z acetylenu poprzez octaldehyd i butylenoglikol, że gatunki *N* i *S Buny*, przewyższające cennością swoich własności kauczuk naturalny, otrzymuje się na drodze polimeryzacji emulsji, tak samego butadienu (2, 3), jak i jego mieszanin z innemi polimeryzującemi lub spolimeryzowanemi ciałami. Polimeryzacja emulsji jest, jak się wydaje, nową ciekawą dziedziną poszukiwań, która w kierunku mas plastycznych i wysokocząsteczkowych ciał otwiera szeroką perspektywę.

Wystawa mas plastycznych i produktów z kauczuku syntetycznego, zorganizowana w Deutsches Museum, uwidoczniła rozwój tych dwóch dziedzin wytwórczości i obiecujące możliwości na przyszłość.

Obok próbek wyrobów z kauczuku syntetycznego oraz próbek t. zw. perdurenu ,,H", ,,L" i ,,G", namiastki gumowej (siarczki etylenowe), specjalnie odpornej na benzynę i oleje, uwagę zwracały wyroby z octanu winylu (poliwiole), służące jako węże do benzyn i olejów (wrażliwe na wilgoć), szkło organiczne (*Plexiglas* — z pochodnych kwasu akrylowego), szkło trójwarstwowe (*Siglia*, *Perkaglas*) o grubości 22 *mm*, odporne na przebicie kuli 7,63 *mm*, wystrzelonej z odległości czterech kroków, oraz wyroby z produktów polimeryzacji styrolu, znajdujące coraz szersze zastosowanie w elektrotechnice.

Do zdobyczy niemieckiej pracy badawczej, ogłoszonych na Zjeździe, należy również wyprodukowanie aktywnej sadzy niemieckiej, która przy odpowiednio dobranych mieszankach wulkanizacyjnych daje gumę nie ustępującą gumie, zawierającej najlepszą aktywną sadzę amerykańską.

W niemieckim przemyśle tłuszczowym tendencja zastosowania do fabrykacji mydeł zamiast tłuszczów jadalnych innych tłuszczów mniej potrzebnych do wyżywienia ludności, doprowadziła do eksperymentalnego stwierdzenia, że ciała białkowe nadają się również doskonale jako dodatki do mydeł. Jest to zdobycz ważna, gdyż w Niemczech jest dużo ciał białkowych — odpadkowych. Prowadzone badania pozwoliły również wynaleźć nowy surowiec krajowego pochodzenia wypuszczony obecnie na rynek pod nazwą *Synourinöl*. Olej powyższy nadaje się specjalnie dla przemysłu lakierniczego dzięki swoim własnościom dawania specjalnych efektów lakierniczych.

Dr. H. Popp z Frankfurtu n. M. informował o specjalnej metodzie uszlachetniania tytoniu zapomocą nadtlenku wodoru, zaś prof. dr. W. Stopp z Monachjum poruszył ważną sprawę racjonalnego wyżywienia ludności, podkreślając konieczność opracowania wzoru chleba, któryby był bogatszy w witaminy.

Referent obrony przeciwgazowej w Ministerstwie Wojny Dr. Knipfer wygłosił odczyt o obronie przeciwgazowej, ilustrowany krótkim, doskonale ułożonym, filmem propagandowym. W referacie zostały podkreślone zagadnienia i pytania, specjalnie interesujące władze, a dotychczas nierozwiązane. Do nich należy pytanie, czy możnaby zmniejszyć palność drzewa przez odpowiednią zmianę warunków jego hodowli, zagadnienie znalezienia produktów do odkażania terenu zagazowanego, dających się dobrze magazynować, znalezienia prostych środków do wykrywania gazów, wyprodukowania odpowiednich tkanin do ubrań przeciwgazowych, poprawy filtrów w maskach, znalezienia sztucznych sposobów wytwarzania naturalnych mgieł etc.

Z dużej ilości ciekawych teoretycznych referatów zasługuje na podkreślenie główny temat sekcji nieorganicznej chemji o reakcjach w stanie stałym. Temat ten został szeroko rozwinięty w odczytach profesorów W. Jandera, G. F. Hüttiga, G. Massinga i W. Eitela.

Cykl referatów na Zjeździe został zakończony pięknym odczytem prof. dr. P. Waldema na temat *Alte Weisheit und neues Wissen*. Zgodnie z programem Zjazdu odbyły się dla uczestników Zjazdu wycieczki po Bawarji, przedstawienie w Teatrze Narodowym w Monachjum, oraz szereg zebrań towarzyskich.

Szukiewicz.